



TITLE:

FeおよびNi₃Feのメスバウアー回析(修士論文(1981年度))

AUTHOR(S):

大井, 好晴

CITATION:

大井, 好晴. FeおよびNi₃Feのメスバウアー回析(修士論文(1981年度)).
物性研究 1982, 38(5): 312-367

ISSUE DATE:

1982-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90766>

RIGHT:

修士論文 (1981 年度)

Fe および Ni_3Fe のメスバウアー回折

大阪大学・理 大 井 好 晴

目 次

§ 要 旨

§ 1 序 論

§ 2 メスバウアー散乱

§ 3 メスバウアー回折計測システム

I 部 Fe のメスバウアー回折

§ 4 実験および実験結果

§ 5 考察および結論

II 部 partially ordered Ni_3Fe のメスバウアー回折

§ 6 partially ordered Ni_3Fe メスバウアー回折

§ 7 実験および実験結果

§ 8 解析

§ 9 考察

§ 10 結論

§ 謝 辞

§ 参考文献

§ 要 旨

I. 位置敏感型比例計数管を利用したメスバウアー回折計測システムを用いて Fe のメスバウアー回折実験を行なった。その結果、短時間に散乱角の広い範囲にわたってメスバウアースペクトルを観測しこのシステムの有効性が実証された。

そして、メスバウアー散乱は干渉性であるが内部転換に伴う 2 次 X 線散乱は非干渉であることを確認し、さらにメスバウアー散乱と Rayleigh 散乱の干渉現象、メスバウアーインコヒー

*) OOI, Yoshiharu

レント散乱スペクトルが観測できる。

Ⅱ. partially ordered Ni₃Fe の長距離秩序 (LRO) と短距離秩序 (SRO) の関係をメスバウアー回折実験により調べた。得られた (A) メスバウアー吸収 (B) メスバウアー超格子散乱 (C) メスバウアーインコヒーレント散乱各々のスペクトルを試料の厚さの効果を取り入れた 2 項分布モデルで解析した。その結果、X 線・中性子回折で LRO パラメータ 0.87 と求めた Ni₃Fe の吸収スペクトル (A) は良く再現できたが (B), (C) のスペクトルはこのモデルでは説明できなかった。このことは Ni₃Fe の ordering は SRO が LRO に応じて定まる 2 項分布モデルには従わない可能性を示唆している。

§ 1. 序 論

無反跳核共鳴散乱 (メスバウアー散乱) がコヒーレント散乱であることは、1960 年 P. J. Black らのグループ¹⁾によるメスバウアー散乱と Rayleigh 散乱の干渉現象の観測で実証された。このことはすなわち、メスバウアー散乱は X 線、電子線及び中性子線と同様結晶物質により回折現象を起こし、回折の特徴である、散乱体の空間分布情報を反映することを意味している。

一般に、電磁波及び粒子線の結晶物質による回折強度は

$$\left| \sum_j f_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \right|^2 \quad \begin{array}{l} \mathbf{k} : \text{波数ベクトル} \\ \mathbf{r}_j : j \text{ 番目の散乱体位置} \end{array}$$

の形で表現される。ここで、散乱体の散乱振幅 f_j は物質と回折波の相互作用によって決まり、X 線・電子線回折では原子内電子分布に、中性子回折では原子内不対電子スピン分布あるいは原子核散乱ポテンシャルに関連する物理量である。メスバウアー回折における f_j の特徴は無反跳核共鳴 γ 線に対してのみ零でない値を持ち、散乱体の共鳴エネルギーの関数となっている点であり、X 線・中性子線の一般的なエネルギー幅がそれぞれ eV, meV のオーダーであるのに対し、メスバウアー γ 線の線幅は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ eV と極めて狭いことが挙げられる。

その簡略的表式は

$$f_j(E) \propto \frac{1}{E - E_j^{\text{res}} + i\Gamma/2} \quad \Gamma : \text{自然幅}$$

のように書かれ、 γ 線共鳴エネルギー E_j^{res} からメスバウアー核の内部磁場、アイソマーシフト、電場勾配等の物理量を測定できる。したがって、メスバウアー散乱の観測により、従来のメスバウアー吸収によって得られたメスバウアースペクトル $\text{Im} f_j(E)$ に加えて、散乱体の空

間分布を知ることができる。

メスバウアー核の励起状態の半減期は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒で、固体中の励起現象の平均時間より十分長く、結晶によるメスバウアー散乱の位相保存は自明ではない。この観点から、初期に Birmingham グループ²⁾によって行なわれた実験はメスバウアー散乱のコヒーレンス及び Rayleigh 散乱との干渉効果の検証を目的とし、古典的モデル（減衰調和振動子の強制振動）の計算により実験結果が説明された。

一方、量子論に基づく核共鳴散乱理論は Afanas'ev³⁾らが動力学理論として定式化し、完全単結晶による核共鳴 Bragg 散乱が共鳴核の弾性的集団励起を引き起こし、非弾性核反応が抑制されることを予見した。この SNR 効果 (Suppression of Nuclear Reactions) はソビエトのグループにより精力的に研究されている。

その後 $K_4Fe^{57}(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 単結晶を用いた Rayleigh 散乱を伴わないメスバウアー散乱の観測⁴⁾ $Fe_2^{57}O_3$ 単結晶を用いたメスバウアー散乱と Rayleigh 散乱の干渉現象における内部磁場の方向と γ 線 polarization の関係の観測⁵⁾等、高濃度 Fe^{57} を原料とした単結晶試料が製成されるようになって、実験データの統計精度が向上し、詳細な解析が可能となった。

そして、V.A. Belyakov⁶⁾によりメスバウアー散乱の実験結果がまとめられ理論的体系化が成された。そこでは、メスバウアー散乱の応用分野として Rayleigh 散乱との干渉から Rayleigh 散乱構造因子の位相を決定する試み、或いはメスバウアー散乱振幅がメスバウアー核の内部磁場方向に依存することから中性子回折同様結晶の磁気構造解析への利用が議論されている。

しかしながら、メスバウアー散乱強度は X 線、中性子回折強度に比べて著しく弱いため、現在汎用な実験手段とは成り得ていない。その原因は、メスバウアー線源核種の崩壊強度に限界があり、内部転換による損失・メスバウアー γ 線以外のバックグラウンド γ 線が強いこと、さらに高濃度メスバウアー散乱核を含む単結晶試料の製成が困難である事等に由来する。

このような問題の解決策として、最近メスバウアー線源にシンクロトン軌道放射線を利用し、メスバウアー核種の単結晶による単色化法が考案されている。⁷⁾⁸⁾ また、U. van Bürck らのグループは $Fe^{57}(Si)^{9)}$ 及び $Fe^{57}BO_3^{10)}$ の完全単結晶の作成に成功し、SNR 効果を詳細に調べている。彼らは γ 線の特定の polarization 成分を取り出す polarizer も開発している。¹¹⁾ そして、Y. Nakai ら^{12)~14)} は、メスバウアー小角散乱法による FeNi インバー合金の磁気クラスターの構造解析の研究を行なっている。この方法によれば中性子回折では測定できなかったクラスター内の内部磁場の強度分布・空間分布が同時に観測可能でまた、Bragg 散乱と異なり単結晶試料を必要としない利点もあってインバー合金の磁性研究に有効な手段である。

数年前より、我々のグループはメスバウアー散乱の計数効率向上の目的で位置敏感型比例計数管 (PSPC : Position Sensitive Proportional Counter) を導入し、散乱 γ 線のドップラーエネルギーと散乱角の情報を同時にミニコンピューターに著えるシステムを考案した。¹⁴⁾ これにより、測定時間が大幅に短縮され散乱角によりメスバウアースペクトルが異なるメスバウアー小角散乱の観測或いはメスバウアー Bragg 散乱の散乱ピークの決定に有効である。

我々はこの計測システムの動作及び、メスバウアー回折現象を調べる目的で Fe^{57} 単結晶薄膜のメスバウアー回折実験を行なった。さらに、メスバウアー回折法を Ni_3Fe の ordering 研究に応用した。それぞれの実験を

I 部 Fe のメスバウアー回折

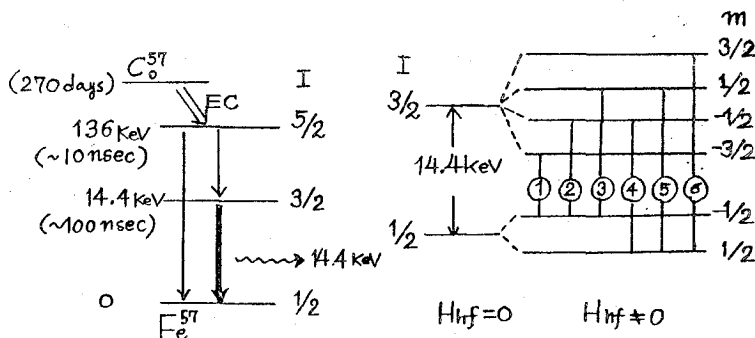
II 部 partially ordered Ni_3Fe のメスバウアー回折に分けて報告する。

§ 2. メスバウアー散乱

1. Fe^{57} のメスバウアー効果¹⁵⁾

Fe^{57} 原子核は核スピン $1/2$ の基底状態と $3/2$ の第一励起状態をもち、内部磁場の下で磁気的相互作用により、それぞれ 2 準位、4 準位に分裂する。選択則 $\Delta m = 0, \pm 1$ により、この準位間の遷移は図に示した 6 種が可能である。

Co^{57} は K 電子捕獲により、半減期 270 日で Fe^{57} に崩壊する。常磁性結晶母体中に埋め込まれた Co^{57} は核スピン $3/2$ から $1/2$ の状態に遷移する際ある確率で結晶から反跳を受けず $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ の γ 線を放出する。この Co^{57} 線源を速度 v で振動させると、ドップラー効果により γ 線のエネルギーは $\Delta E = E_0 \frac{v}{c}$ (c : 光速) だけ変化するため、 $E_0 + \Delta E$ が結晶中の Fe^{57} 原子核の遷移エネルギーに一致すると特定の確率で無反跳核共鳴反応が起こる。このようにして、それぞれの遷移に対応した 6 本の共鳴線を持ったメスバウアー吸収及び散乱スペクトルが観測される。



大井好晴

2. γ 線散乱¹⁶⁾

Co^{57} 線源から放出されるメスバウアー γ 線の Fe^{57} を含む結晶による散乱は、その散乱機構の違いから大きく次の3種類に分類される。

- (1) 内部転換電子放出に伴う2次X線散乱
- (2) 原子内束縛電子による散乱
- (3) 核共鳴散乱

メスバウアー γ 線は核共鳴反応以外にK電子とエネルギー授受を行なう内部転換確率がある。

(1)の2次X線放出過程は内部転換K電子放出後できたK殻の空軌道にエネルギーの高い軌道電子が遷移した時の発生X線を指し、 Fe^{57} の場合 6.4 keV X線が主である。この場合の内部転換係数は約10と大きく、非弾性散乱プロセス (14.4 keV \rightarrow 6.4 keV) である。

(2)は通常のX線散乱であり、原子及び結晶格子系とのエネルギー授受のない弾性散乱プロセスを特に、Rayleigh 散乱と言う。

(3)の核共鳴散乱(メスバウアー散乱)は γ 線の無反跳核共鳴吸収と γ 線放出の2つのプロセスから成りその散乱振幅は γ 線のドップラーエネルギー及びメスバウアー核位置の内部磁場の大きさ・方向に依存する。そして結晶格子系或いは原子核とのエネルギー授受の有無によりさらに弾性・非弾性散乱に分類される。

3. コヒーレント散乱

これらの γ 線散乱プロセスのうち、回折現象即ち Bragg 散乱を与える可干渉性散乱は、原子、核及び結晶格子系とエネルギー授受のない弾性散乱過程である Rayleigh 散乱とメスバウアー散乱が挙げられる。それぞれのコヒーレント散乱振幅の一般的表式を以下に記述する。

○ Rayleigh 散乱

$$f^R = f_D(\mathbf{K}) f_X(\mathbf{K}) \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2^* \quad (1)$$

$$f_D(\mathbf{K}) = e^{-\frac{1}{2} \mathbf{K}^2 \langle X^2 \rangle} : \text{Debye-Waller 因子}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 : \text{散乱ベクトル}$$

$$\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 : \text{入射, 散乱波の波数ベクトル}$$

$$\langle X^2 \rangle : \text{原子振動振幅の2乗平均}$$

$$f_X(\mathbf{K}) : \text{原子散乱因子}$$

$$\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2 : \text{入射, 散乱波の polarization ベクトル}$$

$$P_e = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2^* : \text{Rayleigh 散乱の polarization 因子}$$

○ メスバウアー散乱⁵⁾⁶⁾⁹⁾

$$f^N(E) = \frac{1}{k} \cdot \frac{2I_g + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{c}{1 + \alpha} f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) \\ \times \sum_{(m, m')} \frac{\Gamma/2}{E - E_{mm'} + i\Gamma/2} \begin{pmatrix} I_g & J & I_e \\ m & M & m' \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_{mm'}) (\mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{u}_{mm'})^*$$

I_g, I_e : 基底・励起状態の核スピン

α : 内部転換係数

c : Fe 中に含まれる ⁵⁷Fe の割合

$f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$: Lamb-Mossbauer 因子

$$k = |\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$$

Γ : 自然幅 (I_e 励起準位の平均寿命を τ とすると $\Gamma = \hbar\tau$)

$E_{mm'}$: 核共鳴エネルギー

$\begin{pmatrix} I_g & J & I_e \\ m & M & m' \end{pmatrix}$: Wigner 3-j シンボル

Fe⁵⁷ の場合

$$\begin{pmatrix} 1/2 & I & 3/2 \\ m & M & m' \end{pmatrix}$$

$m \quad m'$	3/2	1/2	-1/2	-3/2
1/2	-1/2	$\sqrt{1/6}$	$-\sqrt{1/12}$	0
-1/2	0	$\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{1/6}$	1/2

なお, (mm') についての和は 6 ページの図に示した 6 種

$\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$: 入射, 散乱波の磁場 polarization ベクトル

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{k}_i \times \mathbf{l}_i / k$$

$P_{mm'}^n = (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_{mm'}) (\mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{u}_{mm'})^*$: 核共鳴散乱の polarization 因子

$$= \begin{cases} (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_z) (\mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{u}_z) \cdots \Delta m = 0 \\ \frac{1}{2} \{ (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{h}_2) - (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_z) (\mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{u}_z) \mp i (\mathbf{h}_1 \times \mathbf{h}_2) \cdot \mathbf{u}_z \} \cdots \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

\mathbf{u}_z : Fe⁵⁷ 原子核位置の内部磁場の方向の単位ベクトル

14 keV-14 keV コヒーレント散乱過程において, γ 線はメスバウアー散乱 Rayleigh 散乱
いずれの機構により散乱されたのか識別できないため実際の散乱振幅は両者の和で記述される。
したがって, Bragg 散乱の構造因子は Rayleigh 散乱, メスバウアー散乱の構造因子 F_R, F_N
の和で与えられる。

$$F_{\text{Bragg}} = F_{\text{R}} + F_{\text{N}} \quad (3)$$

$$F_{\text{R}} = \sum_q f_q^{\text{R}} e^{-i \mathbf{K} \mathbf{r}_q} \quad (4)$$

$$F_{\text{N}} = \sum_{q'} f_{q'}^{\text{N}}(E) e^{-i \mathbf{K} \mathbf{r}_{q'}} \quad (5)$$

$\mathbf{r}_q, \mathbf{r}_{q'}$: unite cell 中の原子位置ベクトル

$\sum_q, \sum_{q'}$ はそれぞれ unite cell 中のすべての原子及び Fe 原子についての和を意味する。

故に、コヒーレント散乱の全微分断面積は次のようにまとめられる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} \propto |F_{\text{Bragg}}|^2 = |F_{\text{R}}|^2 + |F_{\text{N}}|^2 + 2r \cdot \text{Re}(F_{\text{R}} \cdot F_{\text{N}}^*)$$

ここで、 $|F_{\text{R}}|^2, |F_{\text{N}}|^2$ はおのおの Rayleigh, メスバウアー散乱の微分断面積を表わし、最後の項は2つの散乱プロセスの干渉項である。なお、 r はこれらの散乱プロセスの間のコヒーレンスの程度により決まる因子である。

4. インコヒーレント散乱

次に、散乱強度が散乱角によらず等方的に散乱される非干渉性散乱過程を考える。

電子による非干渉性散乱はメスバウアー散乱との干渉はなく、ドップラーエネルギー依存性もなく、バックグラウンドの強度を上げるのみであると予想される。

一方、メスバウアー散乱の非干渉プロセスはその強度がドップラーエネルギーに関係し、散乱機構は以下に述べる様に多彩である。

(1) 格子非弾性散乱

γ 線放出時に結晶格子系から反跳を受けた γ 線は非干渉で、Lamb-Mössbauer 因子 f_{M} を用いると、メスバウアーコヒーレント散乱と比較し、 $(1 - f_{\text{M}})/f_{\text{M}}$ の強度比で等方的に散乱される。

(2) 核非弾性散乱

内部磁場により核のエネルギー準位がゼーマン分裂している Fe^{57} では γ 線吸収、放出の前後で核の基底状態が変化する非弾性プロセスが考えられる。6 ページに描いた Fe^{57} の核共鳴遷移図において、選択則から γ 線吸収、放出には図の②-④, ③-⑤, ④-②, ⑤-③で示される4種の非弾性遷移が可能である。

(3) disorder 散乱

合金系の中性子回折等において、多種の散乱振幅値の分布から生じる非干渉散乱はdisorder

散乱として知られている。¹⁷⁾

メスbauer散乱の場合、 γ 線は Fe^{57} にのみ共鳴散乱され、他の原子核は散乱振幅零の散乱体とみなされる。また、内部磁場分布に応じて、それぞれの Fe^{57} 散乱体の共鳴散乱振幅は異なり、中性子回折の場合と類似したメスbauer disorder 散乱の寄与を考慮しなければならない。

§ 3. メスbauer回折計測システム

散乱 γ 線の散乱角とドップラー速度各々のデータを同時に効率良く収集する目的で設計されたメスbauer回折計測システムは、PSPC を利用した γ 線のエネルギー及び位置（散乱角）の検出分析系、メスbauer線源にドップラー速度を与える振動系、さらに検出された γ 線の位置とドップラー速度に関するデータを同時に蓄える収集系から成る。また、SN比の向上或いはメスbauer小角散乱のように角度分散の小さなビームを必要とする実験用にモノクロメータが利用できるようになっている。その全体図を Fig. 1 に示す。

1. PSPC γ 線検出・位置分析系

我々が使用している PSPC はマルチカソードディレイライン方式による入射 γ 線の位置分析機能を備えた比例計数管である。（Fig. 2）

その動作原理は、入射 γ 線がガスの中で電離を起こし、陽イオンは陰極に、電子は陽極に向かって移動し、その数は心線近くで数千倍に増幅され1個の負電圧パルスが生じる。この時、誘導電荷がカウンターの外壁に向かってある立体角で放出される。この誘導電荷を遅延線を接続したグリッドで集めることにより、位置に比例した遅れ時間を持つパルスが得られるというものである。

次に、Fig. 2 に示された位置分析回路を説明する。生じた電荷パルスは γ 線入射位置に比例した時間後 PSPC 両端に達し、プリアンプ (PA) によって電圧パルスに変換され増幅された後アンプ (AMP) で2回電気回路微分が行なわれ波高に無関係に或る一定時間後零ボルトになる。さらに、TSCA (Timing Single Channel Analyzer) により特定の波高値域のパルスが選択され、AMP 出力が零ボルトになった時出力パルスを生じる。この時、PSPC の一端に入射した γ 線の TSCA 出力パルス時間差が零になるよう一方の TSCA にディレイをかけておく。TSCA からの出力パルス対は TAC (Time to Amplitude Converter) で時間差に比例した波高パルスに変換され、さらに ADC (Analog to Digital Converter) により波高パルスがデジタル変換された後、 γ 線入射位置データ (64 チャンネル) として MCA (Multi-Channel Analyzer) に収集される。

Fe^{57} を核種とするメスバウアー散乱において使用される電離ガスは、14.4 keV メスバウアー γ 線と、内部転換に伴って放出される 6.4 keV 2 次 X 線を良くエネルギー分離し、14.4 keV γ 線に対する計数効率が高いものが望ましい。

Fig. 3 に (a) Ar 90 % CH_4 10 % (b) Xe 90 % CH_4 10 % (CH_4 : クエンチングガス) ガスフロー PSPC を用いて測定した、 Co^{57} 線源から放出された γ 線のエネルギースペクトルを示す。

(a) はエネルギー分解能において (b) に勝るが 14.4 keV γ 線計数効率に関しては (b) より劣る (公称 1/5)

2. 振動系

振動系は Co^{57} 線源を振動させる VT (Velocity Transducer), VT の振動速度を制御する電圧を供給する DU (Driving Unit) さらに、振動モード即ち、DU の電圧波形を決定する FG (Function Generator) から成る。

振動モードには、等速度モード、等加速度モードおよび特定の速度範囲のみを走査するシフト速度モードが用意されている。いずれも FG からの AP (Advance Pulse) により $-v_{\max}$ から $+v_{\max}$ までのドップラー速度が与えられ、RP (Recure Pulse) により同一動作が反復される。RP 間の AP の数は 256 で、AP 間の時間幅を T 秒とすると、等速モード ($T \sim 4 \text{ sec}$) では T 秒間に複数回振動するが、等加速度モード ($T \sim 300 \mu \text{ sec}$) では $T \times 256$ 秒の間に 1 振動する相異がある。また、シフト速度モードでは走査しない速度範囲の T は走査したい速度範囲の T よりも短くなっている。

3. データ収集系

入射 γ 線のドップラー速度 (256 チャンネル) 及び PSPC 入射位置 (64 チャンネル) のデータは MCA で一時的に蓄えられた後最終的にミニコンピュータ主記憶領域に蓄えられる。(Fig. 1, 2)

MCA は位置分析回路から出力されたデジタル信号を収集するように 64 チャンネルの記憶領域を備えていて、FG から $(N_v - 1)$ 番目の AP を入力した時計測を開始し、 N_v 番目の AP を入力した時計測を終了し、64 チャンネルのデータを Fig. 2 に示されるミニコンピュータ主記憶の $A + 64 \times (N_v - 1)$ 番地から $A + 64 \times N_v - 1$ 番地の領域にデータは転送される。FG から RP を入力するまで、AP 入力に従い順次コンピュータメモリーにデータが収集され、RP を入力すると再びベースアドレス記憶領域に戻ってデータは加算収集されてゆく。尚、MCA からコンピュータメモリーへのデータ転送時間は約 $10 \mu \text{ sec}$ で、AP 間隔 ($\sim 300 \mu \text{ sec}$ 以上) に比べ十分短かいため計数損失は少ない。

4. モノクロメータ系

PSPC 及び試料は Fig. 1 に描かれた様に X 線用ゴニオメータに取り付けられ、PSPC・測定試料の角度が自由に換えられる。また、PSPC-試料の距離も 10 cm~80 cm の範囲で可変である。そして、Co⁵⁷ 線源から放出される γ 線ビームは鉛のピンホールコリメータにより立体角 4~5° の拡がりに焦られる。(Fig. 4(a))

さらにシャープなビームを得る或いは、バックグラウンドの大きな要因である 122 keV 及び 6.4 keV γ 線を除く目的のためにモノクロメータ・ソーラスリットが取り付けられるように設計した。モノクロメータとして、PG(002) 反射を用いるとビームの立体角は 1°以下になった。(Fig.4(b))

Ar ガス PSPC, Xe ガス PSPC 各々に対して PG(002) モノクロメータを用いた時の Co⁵⁷ 線源のパルスハイトは Fig. 5 のように変化する。6.4 keV X線はよく除かれているが、PGの反射率が約 50 %と大きくないため、強度が下がることが弱点である。メスbauer-小角散乱等散乱角の小さな現象の観測において、このモノクロ方式の改良が重要な課題となる。

5. その他 (Fig. 1)

PSPC で計測された γ 線のうち、6.4 keV 2次 X線を位置分析回路の AMP から別の SC A (Single Channel Analyzer) で選び出し、MCA に収集することができる。14 keV, 6 keV のパルスハイトの分離が不十分な電離ガスの場合 6.4 keV 散乱の寄与を考慮しなければならないであろう。また、TAC 出力或いは TSCA 出力を MCA で蓄えオシロスコープで表示することにより、散乱角に関するデータ (ドップラー速度 256 チャンネルの和)、メスbauer-アスペクトル (64 位置チャンネルの和) をモニターすることができる。

さらに、PSPC とは別に、従来の PC (Proportional Counter) システムにより、Fig.1 の点線で示されるようなおのおのの位置でメスbauer-吸収スペクトル (薄膜試料の場合) 或いはメスbauer-インコヒーレント散乱スペクトルが計測できる。

そして、ミニコンピュータの主記憶領域に収集されたデータはプログラムにより定期的に磁気ディスクに蓄えられ、随時グラフィックディスプレイ、XY プロッタ、タイプライターにより、データの表示、記録、印字ができる。

なお、各々の装置は以下の会社の製品である。

PSPC : 理学電気社

位置分析回路 : CANBERA 社

MCA & ミニコンピュータ : 三菱電気社

振動系 : ELSINT 社

I 部 Fe のメスバウアー回折

§ 4 実験および実験結果

1. 試料

試料は日本アイソトープ協会より購入したエンリッチ Fe^{57} 薄膜のうち bcc 単結晶に近いものを用いた。大きさは $10\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 2.4\text{ }\mu\text{m}$ で 90 % Fe^{57} を含む。X 線回折により調べた結果、Fe 薄膜面内に 100 結晶面があり、さらに結晶回転角にして 200 Bragg 反射の半値巾が約 7° の広がりを持ったモザイクの大きな単結晶薄であることがわかった。

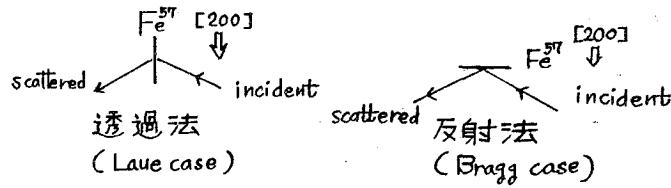
2. 実験装置および実験条件

実験装置は § 3 で説明したメスバウアー回折計測システムを用い、次の表 I に示されるようなそれぞれの実験条件により測定を行なった。

実験に用いたメスバウアー線源は金属 Rh 中に拡散させた 100 mCi Co^{57} 高密度線源である。線源の半減期は 270 日だが、線源内での Fe^{57} による吸収を考えると、実際の減衰はさらに速い。実質強度計算値を表中のカッコに記した。なお、測定はすべて室温で行なった。

表 1

現象 条件	1 - 1 メスバウアー 吸 収	1 - 2 メスバウアー 散 乱	1 - 3 2 次 X 線 散 乱	2 - 1 メスバウアー 吸 収	2 - 2 メスバウアー 散 乱
線 源	100 mCi Co^{57} (実質 ~ 80 mCi)			100 mCi Co^{57} (実質 ~ 15 mCi)	
P S P C	Ar 90 % CH ₄ 10 %			Xe 90 % CH ₄ 10 %	
振 動 モード	等 速 度 法			等 加 速 度 法	
モノクロメータ	な し			P G (002)	
PSPC - 試料 距 離	1 2 cm		2 8 cm	1 2 cm	
散 乱 条 件	(200) 透 過 法			(200) 反 射 法	
散 乱 角 2θ	(0°)	3 5 $^\circ$	2 0 $^\circ$	(0°)	3 5 $^\circ$
測 定 時 間	3 時 間	2 7 0 時 間	4 4 4 時 間	9 時 間	2 4 5 時 間
実 験 結 果	Fig. 10 (a)	Fig. 7	Fig. 8	Fig. 10 (c)	Fig. 9



3. 実験結果

γ 線の入射位置により PSPC の感度にばらつきがあり、また試料からの立体角が異なる。これを補正するため、ゴニオメーター位置のサンプルホルダーに Co^{57} ソースを取り付け各実験ごとに PSPC 感度・立体角補正用データを収集した。その結果を Fig. 6 に示す。以下で示されるデータは測定データをこれらの補正用データを用いて補正し、位置に関し有効 40 チャンネルとしたデータである。

また、ドップラー速度と散乱角のデータを同時にプロットした Fig. 7 (a), 8 (b), 9 に限り、統計精度を上げるため、速度各 2 チャンネル加え、位置 40 CH \times 速度 124 CH のデータとした。また、Fig. 7, 8, 9 いずれのデータも、データ点を滑らかに結ぶため速度 3 チャンネル各に移動平滑化処理を 1 回施してある。

1-1. メスバウアー吸収

試料は、90 % enrich Fe^{57} のため厚さの効果により標準 Fe (Fe^{57} を 2 % 含む) の吸収スペクトルの共鳴線の幅より広い。(Fig. 10 (a))

1-2. メスバウアー散乱

Ar ガス PSPC による Fe^{57} (200) 透過法のメスバウアー散乱の全体図を Fig. 7 に示す。

14.4 keV γ 線の Fe^{57} (200) Bragg 散乱角に対応する位置に散乱ピークが出現し、さらにドップラー速度に関して 6 本の共鳴散乱スペクトルが確認される。このことは、14.4 keV \rightarrow 14.4 keV メスバウアー散乱が Rayleigh 散乱同様コヒーレントな散乱であることを示している。

さらに詳しくメスバウアー散乱スペクトルを調べるために (200) Bragg 散乱位置のスペクトルを考える。Fig. 11 に速度チャンネルについて加え合わせた横軸散乱角のデータをプロットした。単結晶のモザイク、ダイレクトビームの拡がりやを反映したブロードな (200) Bragg 散乱ピークと、それ以外にかすかなピークが認められるが、これは試料が完全な単結晶でないことによる他の結晶面の Bragg 散乱の或いは PSPC の位置による感度のばらつきの補正が不充

分であったために生じた偽の散乱ピークであると考えられる。いずれにせよ、これらの強度は弱いので無視できる。

コヒーレントなメスbauer散乱から速度に依存しないバックグラウンド散乱及び散乱角に依存しないがドップラー速度に関係するインコヒーレントなメスbauer散乱の寄与を除くため Fig. 11 に示されたそれぞれの角度範囲について、on Bragg 角データからバックグラウンドのデータを差し引いた。その結果得られたメスbauerコヒーレント散乱スペクトルが Fig. 12 である。off resonance ドップラー速度位置に残った強度は、ドップラー速度に依存しない (200) Rayleigh 散乱であると考えられる。

次に、等方的に散乱されるメスbauerインコヒーレント散乱のスペクトルを調べるために、Fig. 11 に示された off Bragg 角度範囲のデータを加え合わせた。その結果を Fig. 14 に示す。Fig. 7 では強度が弱いため明瞭でなかったが、この図から、メスbauerインコヒーレント散乱の 6 本の共鳴線をはっきり認められる。

1-3 2次X線散乱

Ar ガス PSPC による Fe (200) 透過法 2 次 X 線散乱 ($14.4 \text{ keV} \rightarrow 6.4 \text{ keV}$) データの全体図を Fig. 8 に示す。散乱角によらずどの位置にも 6 本の共鳴散乱スペクトルが観測された。このことは、 $14.4 \text{ keV} \rightarrow 6.4 \text{ keV}$ 2 次 X 線散乱がインコヒーレントな散乱であることを示している。

Fig. 16 にすべてのドップラー速度チャンネルについて加え合わせた横軸散乱角に関するデータをプロットした。PSPC の感度のばらつき、立体角の補正がまだ少し不十分であるが、メスbauer散乱で認められた (200) Bragg 散乱ピークは存在しない。

1-2 で行なったデータ処理同様にこの散乱がコヒーレントならば (200) 散乱ピークが出現すると考えられる角度範囲のデータ (on Bragg) からバックグラウンド (off Bragg) を引いたデータが Fig. 17 である。統計誤差以上にメスbauerスペクトルは確認されずこの 2 次 X 線散乱過程はインコヒーレントであることが実証された。

インコヒーレント 2 次 X 線散乱の散乱スペクトルを調べるため、すべての散乱角チャンネルについて加え合わせ得られたスペクトルを Fig. 18 に示す。

2-1. メスbauer吸収

表 1 に記したように、1-1 ~ 1-3 とは実験条件が異なるが 1-1 の吸収スペクトルと全く同じスペクトルが観測された。Fig. 10 (c)

2-2. メスbauer散乱

Xe ガス PSPC による Fe (200) 反射法のメスbauer散乱データの全体図を Fig. 9 に示

す。モノクロメータによりダイレクトビーム幅が焦られているため(200) Bragg 散乱角位置にシャープな Rayleigh 散乱とメスバウアー散乱が観測された。1-2と同様なデータ処理を行ない、散乱角でプロットしたデータ(速度チャンネルの加算)及び、(200) Bragg 散乱のスペクトルを Fig. 20 (a), (b) に示す。

§5 考察および結論

1. メスバウアー散乱と Rayleigh 散乱の干渉

14.4 keV-14.4 keV γ 線 Bragg 散乱角位置にメスバウアー散乱と Rayleigh 散乱を観測した。Fig. 12 の結果から明らかに散乱スペクトルの負の速度側の強度が正の速度側の強度より弱く、スペクトル全体が非対称であることがわかる。このスペクトルの対称成分と非対称成分を分離するためメスバウアー吸収スペクトル (Fig. 10 (a)) の対称中心をドップラー速度ゼロとみなし、スペクトル左右の和及び差を取るデータ処理を行なった。その結果が Fig. 13 である。尚、吸収スペクトルから決めた対称中心速度チャンネルは完全に対称中心と成り得ないため、Fig. 10 (b) に吸収スペクトルの左右の差を示したが、この程度のミスマッチは残る。

Fig. 13 (b) から統計誤差以上に非対称成分が現われ、2つの散乱の干渉現象による項が実験的に確認された。また、対称成分 (Fig. 13 (a)) の各共鳴線の強度比は吸収スペクトルの強度比と異なることがわかる。

§2で述べた γ 線コヒーレント散乱理論によると Fe の Bragg 散乱微分断面積は

$$|F_R|^2 + |F_N|^2 + 2\gamma \operatorname{Re}(F_R \cdot F_N^*)$$

と表わされる。ここで、メスバウアー散乱構造因子はその係数を次のように置くと

$$\frac{1}{k} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{c}{1 + \alpha} f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) \frac{\Gamma}{2} \left(\begin{matrix} I_g & J & I_e \\ m & M & m' \end{matrix} \right) P_{mm'}^n \equiv P_j \quad j = (m, m') \quad (7)$$

$$F_N = \sum_{j=1}^6 \frac{P_j}{E - E_j + i\Gamma/2} \quad (8)$$

とまとめられる。さらに、6本の共鳴線が重ならず充分分離していると仮定すると

$$|F_N|^2 = \sum_{j=1}^6 \left| \frac{P_j}{E - E_j + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (9)$$

と変形できる。Rayleigh 散乱の構造因子はドップラー速度依存性がないため、結局スペクト

ル対称成分 I_S ，非対称成分 I_A は次のような量に対応する。

$$\begin{aligned} I_S &= |F_R|^2 + |F_N|^2 \\ &= F_R^2 + \sum_{j=1}^6 \frac{P_j'^2}{(E-E_j)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} I_A &= 2\gamma \operatorname{Re}(F_R \cdot F_N^*) \\ &= 2\gamma \cdot F_R \cdot \sum_{j=1}^6 \frac{(E-E_j) P_j}{(E-E_j)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \end{aligned} \quad (11)$$

この式から，対称成分に現われた6本の共鳴散乱ピークはメスバウアー散乱に対応し，非対称成分はメスバウアー散乱と Rayleigh 散乱の干渉項であることが理解できる。そしてこの干渉項は，共鳴エネルギーからずれたエネルギー領域 ($|E-E_j| \gg \Gamma$) では $1/(E-E_j)$ の割合で強度が減少し， $1/(E-E_j)^2$ の割合で減少するメスバウアー散乱より強くなり得る。したがって1，6本目の共鳴線の外側のドップラー速度領域の強度差はこの干渉項の寄与が強く表われていると考えられる。また，非対称項のスペクトルの形状は(11)式で示されたローレンツ曲線の非対称型の和に対応していることが定性的に理解できる。

2. メスバウアーコヒーレント散乱

一方，スペクトルの対称成分 I_S に現われたメスバウアーコヒーレント散乱の6本の共鳴線の強度比はメスバウアー吸収スペクトルの場合と異なり，3,4本目の強度が弱い。2,5本目の共鳴線に対応する遷移は，Polarization 因子 P_{mn}^n により，他の遷移線との強度比が一定でないが，1,6本目と3,4本目の強度比は吸収スペクトルでは Polarization 効果に無関係に3:1であった。しかし，メスバウアー散乱は γ 線吸収と放出のプロセスから成るため，そうはならない。6ページの遷移図において，それぞれのプロセスの遷移確率は

吸収プロセス

$$(\textcircled{1}, \textcircled{6}) : (\textcircled{2}, \textcircled{5}) : (\textcircled{3}, \textcircled{4}) = 3 : p : 1$$

p は polarization 効果により変わる。

放出プロセス

$$(\textcircled{1}, \textcircled{6}) : (\textcircled{2}, \textcircled{5}) : (\textcircled{3}, \textcircled{4}) = 1 : 2/3 : 1/3$$

となり，結果的にメスバウアー散乱の遷移確率比は $3 \times 1 : p \times \frac{2}{3} : 1 \times \frac{1}{3}$ と考えられ，1,6本目と3,4本目の共鳴線の強度比は9:1である。実験結果はこのような強度評価を定性的に支持しているといえる。

3. メスバウアーインコヒーレント散乱

実験データの off Bragg 散乱角にメスバウアーインコヒーレント散乱スペクトルを観測した。(Fig. 14)吸収及びメスバウアーコヒーレント散乱と比較するため1.と同様にドップラー速度零に関して、スペクトルの対称成分、非対称成分を分離し、Fig. 15 にプロットした。この結果からメスバウアーインコヒーレント散乱には統計誤差以上に非対称成分は認められない。そして6本の共鳴線強度比はメスバウアーコヒーレント散乱よりメスバウアー吸収の場合に近いことがわかる。この理由を考えてみた。

§2で述べた、メスバウアーインコヒーレント散乱の原因として挙げられる、格子非弾性散乱は γ 線吸収プロセスのみで γ 線放出に伴う遷移確率強度変化を受けない。また核非弾性散乱は、1,6番目の共鳴線には存在せず、他の4本の共鳴線にのみ考えられるプロセスである。したがって、 γ 線吸収・放出のプロセスを経た6本の共鳴線をスペクトルにもつのは disorder 散乱のみで、この3種の散乱過程の強度比は条件(試料、測定条件等)により異なるため、インコヒーレント散乱スペクトルは必ずしも吸収スペクトル、コヒーレント散乱スペクトルに一致するとは限らない。

4. 2次X線散乱

14.4 keV - 6.4 keV 2次X線散乱は非干渉性散乱であることがわかった。(Fig. 16)そして、散乱角に関し積分したスペクトルの非対称成分 Fig. 19 (b) から、統計精度以上に非対称項は認められず、他の散乱過程との干渉効果のような現象はないと考えられる。(僅かに残った非対称性は対称中心ドップラー速度チャンネルの決め方が不充分であることによる可能性が強い)

次にこの2次X線散乱スペクトルとメスバウアー吸収スペクトルを比較すると、良く一致していることがわかる。メスバウアー吸収ではCo⁵⁷から放出された14.4 keV γ 線のうちFe⁵⁷により共鳴吸収されたものを吸収 dip として観測しているが、このFe⁵⁷により吸収された γ 線はFeの内部転換係数が $\alpha \sim 10$ と大きいため、大半K電子放出に転換され、それに伴って6.4 keV X線を発生する。したがって、メスバウアー吸収 γ 線の内、大部分($\frac{\alpha}{1+\alpha}$)は6.4 keV X線となり等方的に放出されている。故に、14.4 keV - 6.4 keV 散乱スペクトルがメスバウアー吸収スペクトルに良く一致することが理解できる。

5. Polarization 効果

2-2の測定結果から、メスバウアーコヒーレント散乱(スペクトルの対称成分)をFig. 21(a)にプロットしたが、1-2のスペクトル(Fig. 13(a))と比較して2,5本目の共鳴線強度が大きく異なる。これは、2,5共鳴線強度は γ 線のpolarizationと内部磁場の方向によ

大井好晴

て変化し、透過型 (Laue case) で測定した 1-2 の場合と、反射型 (Bragg case) で測定した 2-2 の場合では、この polarization 効果を表わす polarization 因子の値が異なるためである。⁵⁾

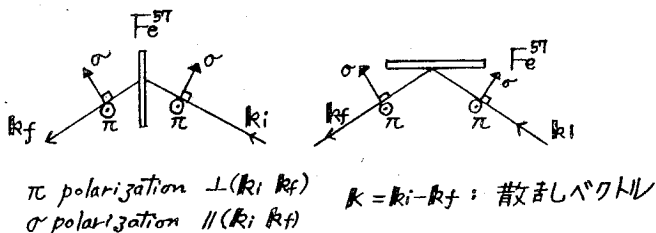
§ 2 の (2) 式で書かれた様に 2, 5 本目の共鳴線 ($m = m'$) の polarization 因子 $P_{mm'}^n$ は

$$P_{mm'}^n = (\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_z)(\mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{u}_z) \quad (12)$$

$\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$: 入射, 散乱 r 線の磁場 polarization ベクトル

\mathbf{u}_z : Fe^{57} の内部磁場方向の単位ベクトル

となり、薄膜 Fe^{57} では内部磁場方向が面内に揃う傾向があり、透過型・反射型の散乱条件では図に示したように、 r 線の polarization 方向と内部磁場方向の関係が異なる。



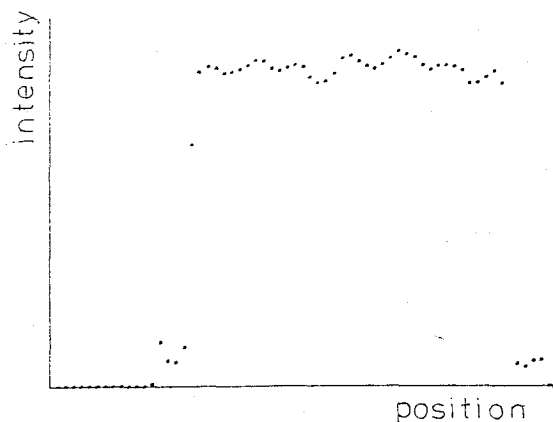
(12) 式の関係から散乱ベクトルに平行な r 線 polarization 成分 (σ polarization) は、透過法では強いが反射法では弱いという結果が導かれる。また、散乱ベクトルに垂直な r 線 polarization 成分 (π polarization) は、いずれの散乱条件でも同じ強度である。このような考察から、2 種の散乱条件での 2, 5 番目の共鳴線の強度の違いが説明できる。

6. メスバウアー回折計測システム

以上の様に PSPC を利用したメスバウアー回折システムは予想通り動作し、約 40° の散乱角範囲に渡って散乱スペクトルを計測することができた。これにより、Bragg 散乱とバックグランド散乱が分離でき、メスバウアーコヒーレント散乱を短時間に観測することが可能となり、今後のメスバウアー回折実験において、このシステムが有効な働きをすることが期待できる。

そして、Xe ガス, Ar ガス PSPC のいずれのメスバウアー回折実験においても、散乱スペクトルが観測されることを確認した。さらに、PG モノクロメータによりダイレクトビームがシャープに焦られ、14.4 keV r 線のみが取り出せることを確かめた。表 1 に示された測定条件から、線源の減衰 (約 $1/4$) PG(002) による反射強度減少 (約 $1/2$) を考えると、Xe ガス PSPC の 14.4 keV r 線に対する計数効率が Ar ガス PSPC より充分高いことがわかる。

このPSPC計測システムの大きな問題点は下図に示す様にPSPC位置により γ 線計数効率が異なる点で、特に散乱強度の弱い現象では、この補正が適切に行なわれることが大切である。



PSPC 位置による感度の不均一

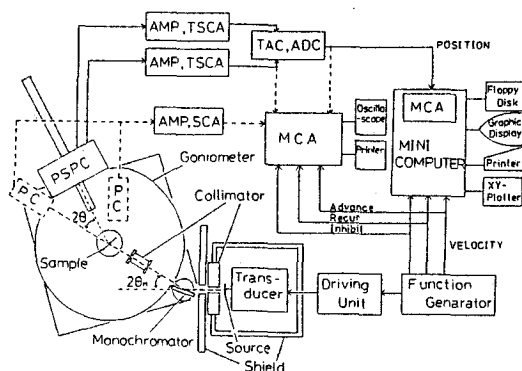


Fig. 1 メスbauer回折計測システム

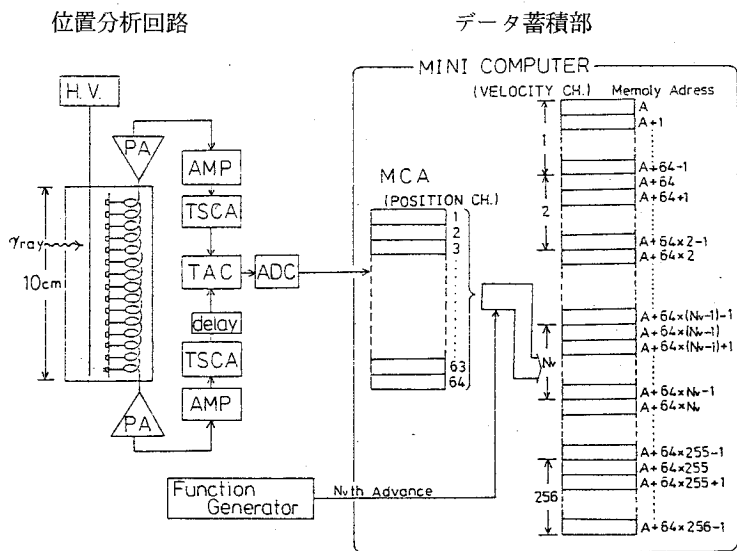


Fig. 2

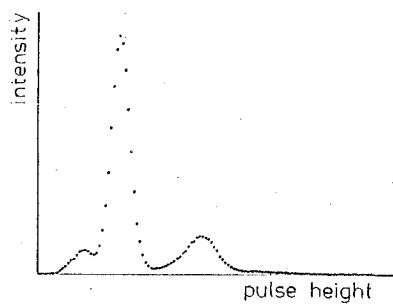


Fig. 3(a) Ar 90% CH₄ 10%

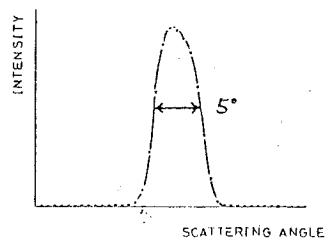


Fig. 4 (a) コリメータ

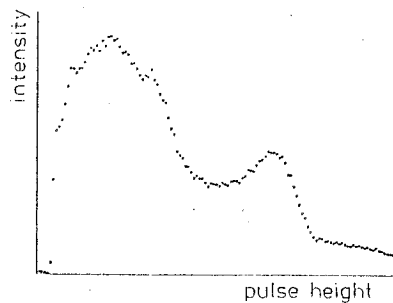


Fig. 3(b) Xe 90% CH₄ 10%

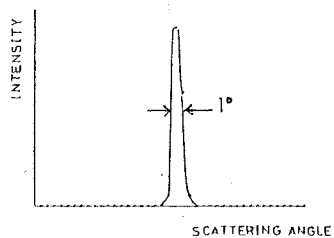


Fig. 4 (b) コリメータ + モノクロメータ PG1002

Fig. 3 PSPC パルスハイト

Fig. 4 入射ビームの広がり

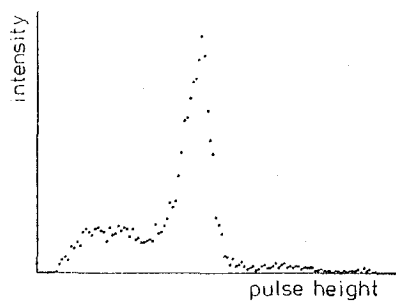


Fig. 5(a) Ar 90% CH₄ 10%

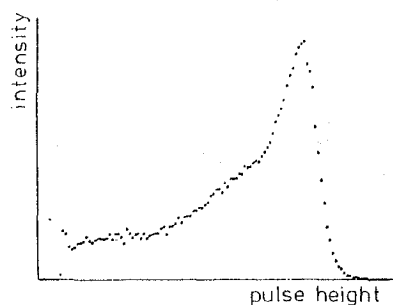


Fig. 5(b) Xe 90% CH₄ 10%

Fig. 5 PSPC パルスハイト
PG (002) モノクロメータ

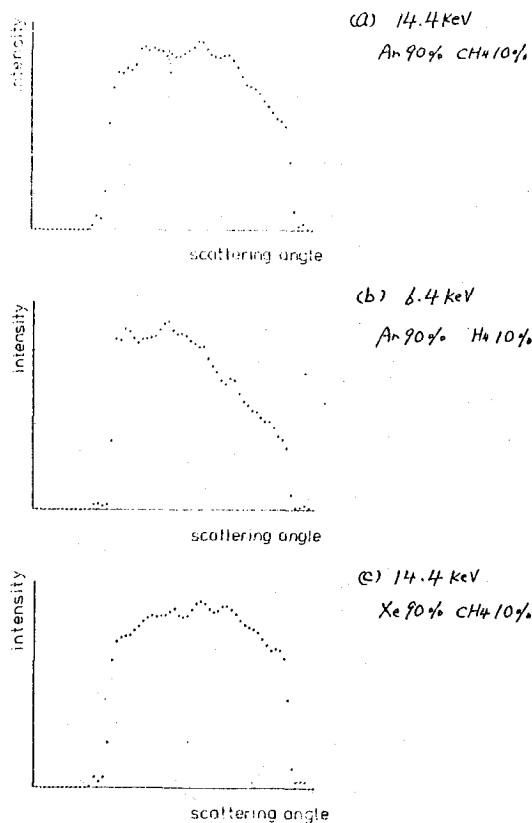


Fig. 6 PSPC 感度・立体角補正用データ

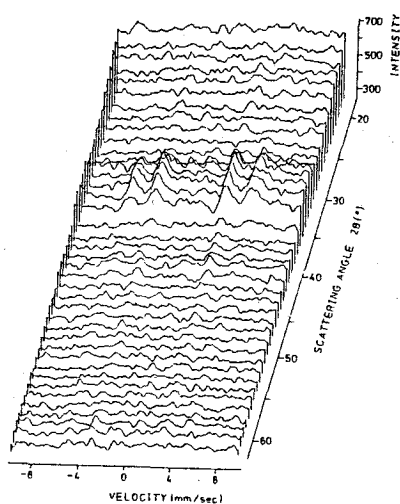


Fig. 7 (a) メスbauer散乱

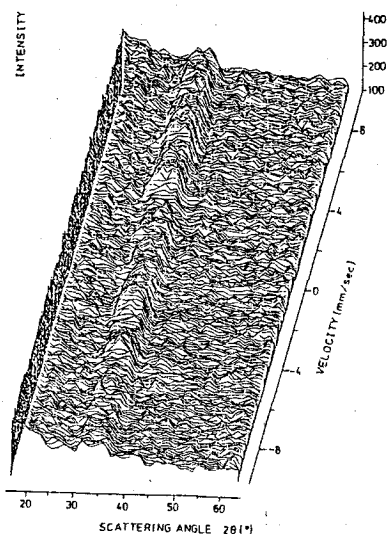


Fig. 7 (b) メスbauer散乱

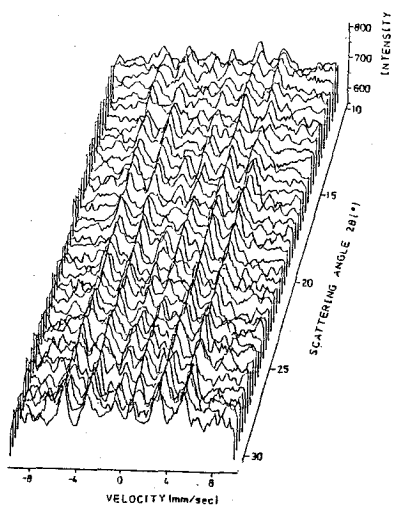


Fig. 8(a) 2次X線散乱

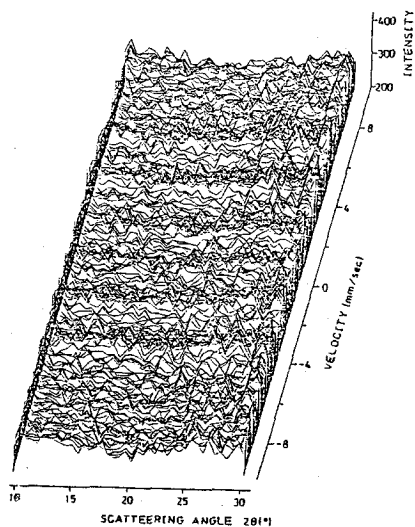


Fig. 8(b) 2次X線散乱

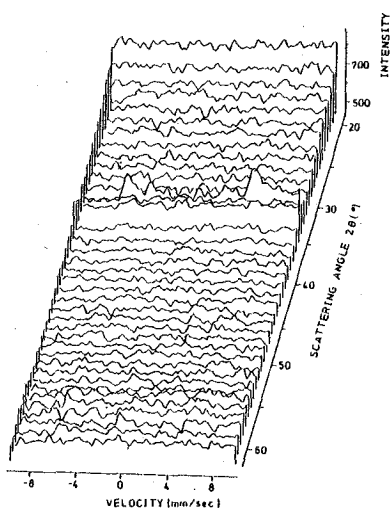


Fig. 9 メスバウアー散乱

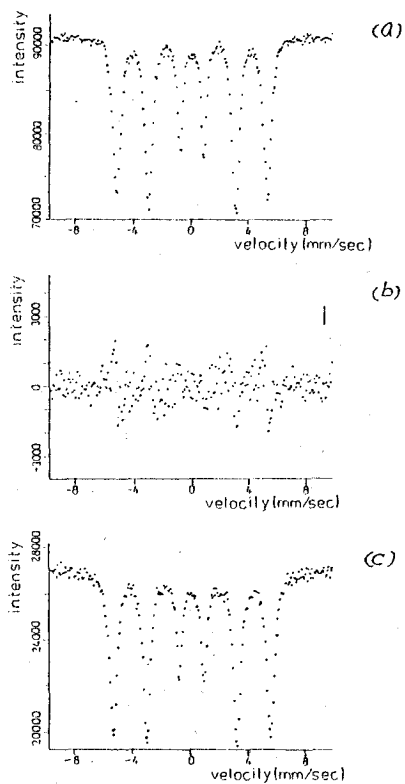


Fig. 10 メスバウアー吸収スペクトル

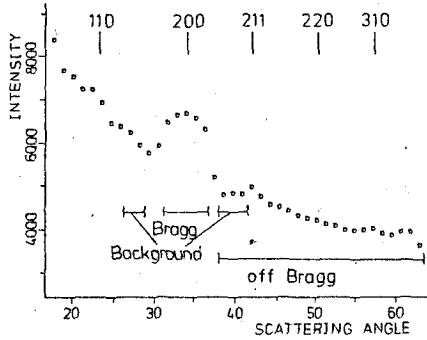


Fig. 11 メスbauer散乱

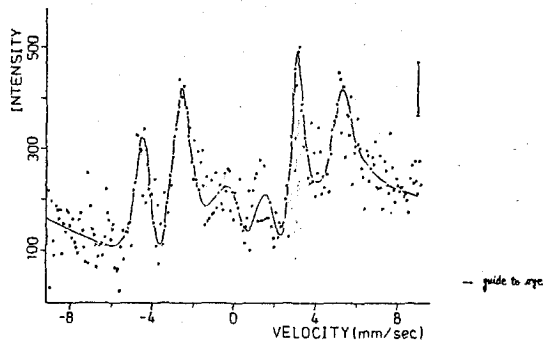


Fig. 12 メスbauerコヒーレント散乱

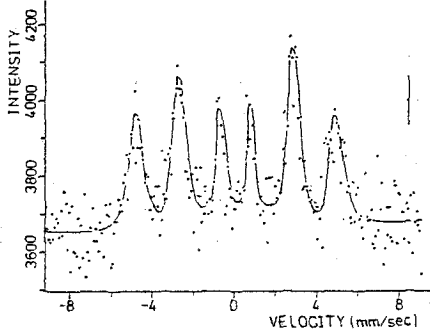


Fig. 14 メスbauerインコヒーレント散乱

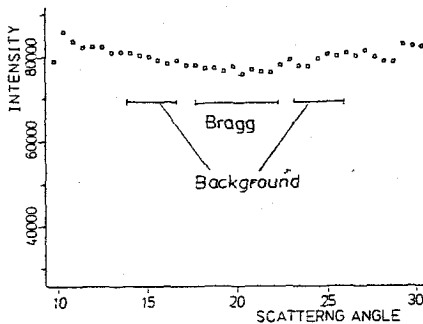


Fig. 16 2次X線散乱

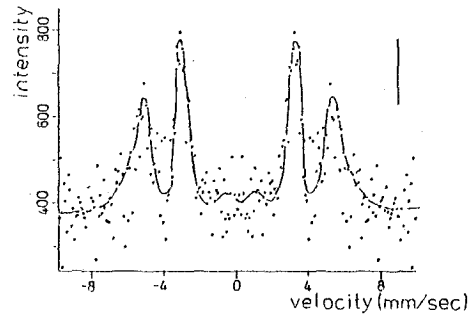


Fig. 13 (a) Symmetry

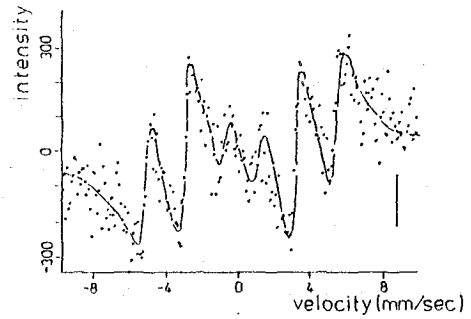


Fig. 13 (b) Antisymmetry

Fig. 13 メスbauerコヒーレント散乱

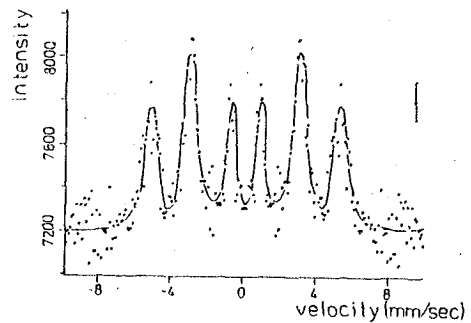


Fig. 15 (a) Symmetry

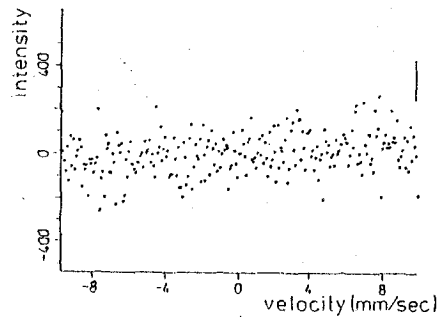


Fig. 15 (b) Antisymmetry

Fig. 15 メスbauerインコヒーレント散乱

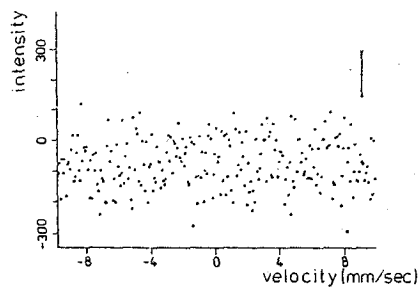


Fig. 17 2次X線散乱(on Bragg)

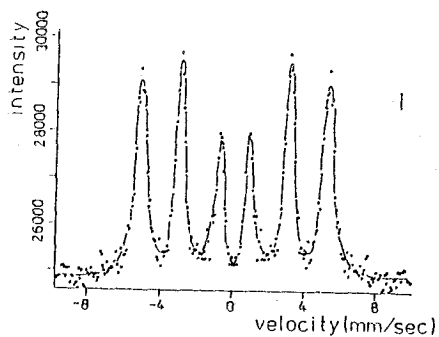


Fig. 19 (a) Symmetry

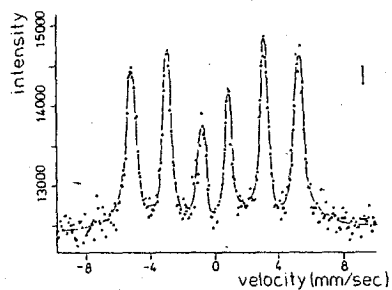


Fig. 18 2次X線散乱

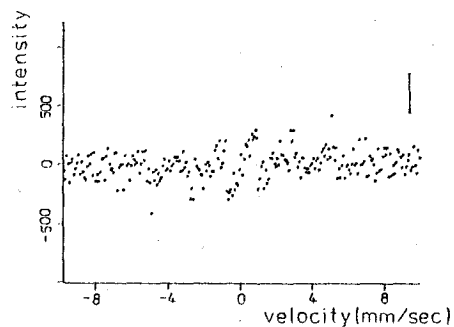


Fig. 19 (b) Antisymmetry

Fig. 19 2次X線散乱

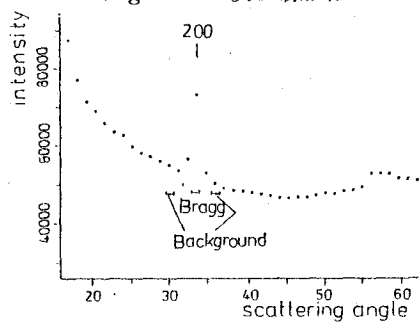


Fig. 20 (a)

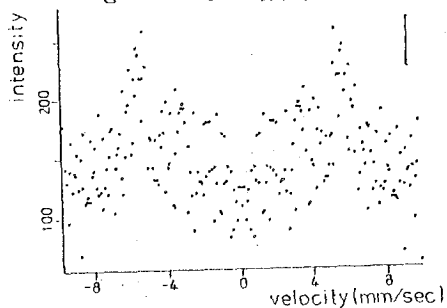


Fig. 21 (a) Symmetry

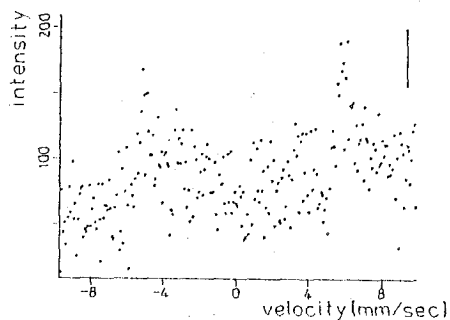


Fig. 20 (b) メスバウアー散乱

Fig. 20 メスバウアー散乱

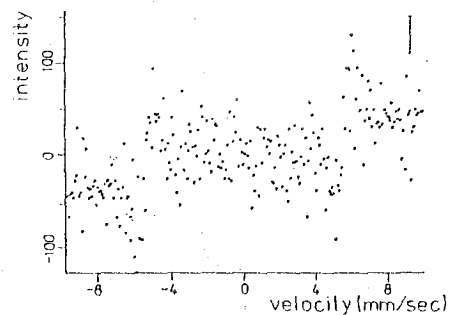


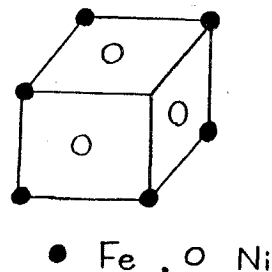
Fig. 21 (b) Antisymmetry

Fig. 21 メスバウアーコヒーレント散乱

Ⅱ部 Partially ordered Ni_3Fe メスバウアー回折

§6 Partially ordered Ni_3Fe メスバウアー回折

fcc ordered Ni_3Fe は下図に示されるような構造をもち、面心に Ni，稜に Fe 原子が配置する。この構造では Fe 原子の第一最近接格子位置 (1st nearest neighbor shell …略して 1st n.n.) には 12 個の Ni が、Ni 原子の 1st n.n. には 8 個の Ni と 4 個の Fe が来る。また、この合金の原子 ordering 温度は 770°K でこれより高温では各格子位置に Ni と Fe がそれぞれ $3/4$ ， $1/4$ の確率でランダムに分布することが知られている。



この Ni_3Fe 合金系の規則-不規則過程 (order-disorder プロセス) の X 線、中性子回折による研究は、Ni と Fe の散乱因子の値の差が小さいことから困難であった。しかし、X 線回折技術の向上に伴い、また Ni^{60} アイソトープを用いた $\text{Ni}_3^{60}\text{Fe}$ の中性子回折実験などからこの合金系の長距離秩序 (LRO : long range order) が調べられている。

そして、NMR、メスバウアー吸収の実験から原子核位置の内部磁場分布が Ni_3Fe の ordering に応じて変化することが発見され、内部磁場分布スペクトルの測定により特定の原子の周囲の原子配置を議論できるようになった。

一般に、X 線・中性子回折などの回折法からは Fe (Ni) 原子の周りの i 番目の shell 中の Ni (Fe) 原子の平均値 \bar{n}_i が観測されるが、実際の i 番目の shell 中の Ni (Fe) 原子数は平均値 \bar{n}_i の前後にある確率分布 $P_i(n)$ で分布しているので $\bar{n}_i = \sum_n n P_i(n)$ と書かれる。一方、原子核位置の内部磁場は i 番目 (特に $i=1$) の shell 中の Ni (Fe) 原子数 n の値によって変わるため NMR 及びメスバウアー吸収実験からは原理的に Ni_3Fe の短距離秩序 (SRO : short range order) に関係する分布 $w_i(n)$ を求めることができる。

このようなメスバウアー吸収の特性を利用した Ni_3Fe 合金の ordering 研究は J.W. Drijver のグループ¹⁸⁾ また、M. Kanashiro¹⁹⁾ らによって詳しく行なわれた。Drijver らは Fe 原子の 1st, 2nd n.n. shell 中にそれぞれ n_1 , n_2 個の Fe を見出す確率は 2 項分布に従うと仮定し、メスバウアー吸収スペクトルデータの最小 2 乗 fitting から X 線回折で決めた LRO パラメータの異なる種々の Ni_3Fe の Fe 原子の内部磁場分布を求めた。その結果、 Fe^{57} の内部磁場 H_{hf} はその 1st n.n. に来る Fe 原子数に比例してゆっくり増加し、2nd n.n. の Fe 原子数にも依存することを報告している。彼らの結果は次式でまとめられる。

$$H_{\text{hf}}(n_{\text{Fe}}) = H(0, 6) + n_1 \Delta H_1 + (n_2 - 6) \Delta H_2 \quad (1)$$

$$H(0, 6) = 275.6 \text{ kOe}$$

$$\Delta H_1 = 10.7 \text{ kOe}$$

$$\Delta H_2 = 2.4 \text{ kOe}$$

$H(0, 6)$ は完全に order した Ni_3Fe 中の Fe^{57} の H_{hf}

一方, Kanashiro らは Drijver のような H_{hf} と n_1, n_2 の線型関係を仮定せず, LRO パラメータも fitting パラメータとして 1st n.n. のみの 2 項分布モデルによる吸収スペクトルの最少 2 乗 fitting から H_{hf} が 1st n.n. 中の Fe 原子数 n_1 の変化に応じて非線型に変化することを導いている。

両者の結果を Fig. 1 に示す。

なお, H_{hf} の値が周囲の原子配置により変わる原因は Fe 原子の core polarization と n. n. の 3d 電子スピンによって生じる Fe の conduction electron polarization が考えられるが, 中性子回折実験から fcc Ni_3Fe 中の Fe, Ni の磁気モーメントはそれぞれ $2.7 \sim 2.8 \mu_B$, $0.6 \sim 0.7 \mu_B$ (μ_B : Bohr 磁子) で, ordering による変化は少ないことが知られているため n.n. shell 中の原子を介した conduction electron polarization の効果が主であるとされている。

メスバウアー効果を利用したこれまでの実験はみな吸収スペクトルを取り扱ったものであった。しかし, メスバウアー散乱スペクトルには Ni_3Fe 合金系の ordering 現象に関するより多くの情報が反映される。次にメスバウアー吸収および散乱スペクトルに現われる SRO に関係した原子配置確率分布の違いを考える。

今, 完全に order した Ni_3Fe の Fe 原子位置を right site, Ni 原子位置を wrong site と呼ぶことにすると, LRO パラメータ S の Ni_3Fe において Fe 原子が right site, wrong site を占める確率はそれぞれ

$$r = \frac{1+3S}{4}, \quad w = \frac{1-S}{4}$$

と定義される。そして,

$P_r(n)$: right site の n.n. に n 個の Fe 原子が来る確率

$P_w(n)$: wrong site の n.n. に n 個の Fe 原子が来る確率

と書くことにすると, 従来のメスバウアー吸収スペクトルでは right site, wrong site の Fe 原子が区別できず n.n. に n 個の Fe が来る確率が

$$3wP_w(n) + rP_r(n)$$

のように表わされる分布を反映する。しかし、メスバウアー散乱では超格子反射のメスバウアースペクトルに現われる確率分布は吸収スペクトルとは異なる。

一般に、メスバウアー散乱の構造因子は簡略的に(3)式のように書かれる。

$$F(E) \propto \sum_j \frac{P_j}{E - E_j + i\Gamma/2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3)$$

\mathbf{k} : 波数ベクトル, P_j : 確率分布

\mathbf{r}_j : Fe 原子の位置ベクトル

散乱(回折)では、phase 因子 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ により right site の Fe と wrong site の Fe が識別されるため基本格子反射, 超格子反射のメスバウアー散乱微分断面積は次の様になる。

基本格子反射

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \sum_n (3wP_w(n) + rP_r(n)) b(n) \right|^2 \quad (4)$$

超格子反射

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \sum_n (wP_w(n) - rP_r(n)) b(n) \right|^2 \quad (5)$$

$$b(n) = \sum_{K=1}^6 \frac{I_K}{E - E_K(n) + i\Gamma/2} \quad (6)$$

I_K : 共鳴線相対強度, Γ : 自然幅

$E_K(n)$: n.n. に n 個の Fe を持つ Fe⁵⁷ 原子の核共鳴エネルギー (K 番目の遷移)

また、この表式を利用するとメスバウアー吸収断面積は(7)式のように表わせる。

$$\sigma_{\text{abs}} \propto \sum_n (3wP_w(n) + rP_r(n)) \cdot \text{Im} b(n) \quad (7)$$

したがって、基本格子反射のメスバウアースペクトルには吸収スペクトルと同じ $wP_w(n)$ と $rP_r(n)$ の和の確率分布が反映されるが、超格子反射の散乱スペクトルでは $wP_w(n)$ と $rP_r(n)$ の差の形が反映されるため、Ni₃Fe の吸収スペクトルと超格子散乱スペクトルを調べることでにより原理的に $rP_r(n)$, $wP_w(n)$ 個々の物理量が求まる。 $rP_r(n)$, $wP_w(n)$ は各々 right site, wrong site の Fe 原子の周りの原子配置の確率分布を表わしこの合金系の SRO に関係

する。そして、超格子線の散乱強度は LRO に依存するためメスbauer吸収及び回折実験から得られる $P_r(n)$, $P_w(n)$ の分布を調べることににより長距離秩序を持った原子系における短距離秩序の物理的意味の議論が可能となり, partially ordered Ni_3Fe の LRO と SRO の関係を調べることができる。

2 項分布モデル (詳細は § 8 解析で説明する) を用いて LRO パラメータ $S = 0.81, 0.52, 0.11$ の各々の場合の

$$(a) \quad 3wP_w(n) + rP_r(n)$$

$$(b) \quad wP_w(n) - rP_r(n)$$

の確率分布を Fe の 1st n.n. に来る Fe 原子数を横軸にとって Fig. 2 にプロットした。この図から, このようなモデルでは LRO が高い時には (a), (b) 2 つの分布の差は少ないが partially ordered 状態では差が顕著に現われることがわかり, H_{hf} と n の関係が Fig. 1 に示されるように変化するならば partially ordered Ni_3Fe のメスbauer吸収・散乱スペクトルにはこの分布の相異が反映されると予測できる。

以上のような測定原理に基づいて, 我々は Ni_3Fe のメスbauer回折実験を行なった。

atomic ordering 現象を生じる Fe 合金は Ni_3Fe 以外に Fe_3Pt があるが, この系は order 状態と disorder 状態の Fe 原子の 1st n.n. の Fe 原子数が Ni_3Fe の 0 個対 3 個に比べて 8 個対 9 個と差が少なく, それに伴う内部磁場変化が僅かなためこのような実験の試料としては適切でない。また, Ni_3Fe では Ni と Fe の Rayleigh 散乱振幅 $f_{\text{Ni}}, f_{\text{Fe}}$ が同程度の値のためその強度が $(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Fe}})^2$ の形で効く超格子反射において Rayleigh 散乱の寄与は弱くメスbauer散乱が観測され易いという利点がある。

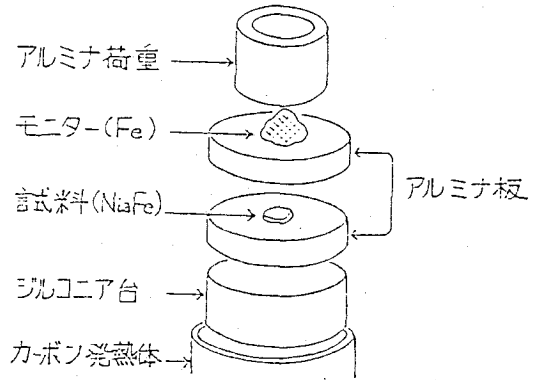
我々は最初吸収・散乱スペクトル両方を測定するため $\text{Ni}_3\text{Fe}^{57}$ 多結晶薄膜試料を用いて実験を行なったが超格子線メスbauer散乱の強度が弱く, 多結晶の種々の基本格子 Rayleigh 散乱ピークが現われ, さらに § 2 で説明したメスbauerインコヒーレント散乱の影響が無視できず実際の観測は不可能であった。

そこで, Fe^{57} を原料とする $\text{Ni}_3\text{Fe}^{57}$ 単結晶試料を作った。試量が厚いため透過によるメスbauer吸収スペクトルの測定は困難だが基本格子反射は Rayleigh 散乱強度が強く, その一部の散乱 r 線が試料通過中にメスbauer吸収を受け, 結果的に通常のメスbauer吸収と同じスペクトルが得られる。したがって, 超格子線と基本格子線のメスbauer散乱スペクトルを観測することにより我々の実験目的は達せられる。

§ 7 実験および実験結果

1. 試料製作

90 % enrich Fe⁵⁷ 薄と Ni 薄を原料とし, Ar 雰囲気中高周波溶解炉で fcc Ni₃Fe 合金試料を作った。その時, 微量原料から表面積の大きな Ni₃Fe 単結晶を作るため右図のような容器を考案した。Ni と Fe 溶解後圧延により薄くした後図のアルミナ板にはさみ上から荷重を加える。容器全体を高周波炉で高温にし, モニターの Fe が溶けたのを確認してから容器をゆっくり引き下げることで表面積の大きな Ni₃Fe⁵⁷ 単結晶を得るという方式である。



試料は2種用意され, それぞれの大きさは

No.1 Ni₃Fe : 3 mm × 3 mm × 0.25 mm (~ 20 mg)

No.2 Ni₃Fe : 4.2 mm × 4.2 mm × 0.15 mm (~ 23 mg)

試料No.1 はさらに次のような熱処理をほどこした。

1000 °C	1 day	→	water quench
490 °C	1 day	}	ordering anneal
480 °C	3 days		
440 °C	4 days		

X線回折により調べたところ, No.1, No.2 試料はそれぞれの表面にほぼ垂直に [311] 軸および [422] 軸がたっていることがわかった。

2. X線回折による LRO パラメータの決定

MoKα X線 (波長 0.71 Å) を用いて, Ni₃Fe 試料の基本格子反射と超格子 反射の回折強度比から LRO パラメータ S を決めた。

Fig. 3 および Fig. 4 に No.1, No.2 Ni₃Fe の実験データを示す。Fig. 3 は結晶を off Bragg 角にずらして測定したバックグラウンドを差し引いたデータである。

一般に, 単結晶の (hkl) 面による X線回折強度は次のように書かれる。

$$I(hkl) = L(\theta)P(\theta, \theta_m) \cdot |F(hkl)|^2 D(\theta, T) \quad (8)$$

$L(\theta) = 1/\sin 2\theta$: Lorentz 因子

$P(\theta, \theta_m) = 1 + \cos^2 \theta \cos^2 2\theta_m$: Polarization 因子

$F(hkl) = \sum_i f_i e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$: 構造因子

$D(\theta, T) = e^{-B(T)(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2}$: Debye-Waller 因子

2θ : 試料の散乱角

$2\theta_m$: モノクロメータの散乱角

f_i : 原子散乱因子

\mathbf{k} : 波数ベクトル $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$

\mathbf{r}_i : unit cell 中の原子位置

$B(T)$: 温度因子

fcc Ni_3Fe の場合基本格子線、超格子線の構造因子は $3f_{\text{Ni}} + f_{\text{Fe}}$, $S \times (f_{\text{Ni}} - f_{\text{Fe}})$ となり、 $f_{\text{Ni}} \approx f_{\text{Fe}}$ のため超格子線強度が非常に弱い。

(211) : $2\theta = 28.4^\circ$, $D(211) = 0.958$, $f_{\text{Ni}} = 17.25$, $f_{\text{Fe}} = 15.40$

(311) : $2\theta = 38.8^\circ$, $D(311) = 0.924$, $f_{\text{Ni}} = 13.72$, $f_{\text{Fe}} = 12.16$

(422) : $2\theta = 58.8^\circ$, $D(422) = 0.842$, $f_{\text{Ni}} = 8.97$, $f_{\text{Fe}} = 8.58$

(8) 式と上に上げた物理量を用いて、実験データから算出した LRO パラメータ S は

No. 1 : $S = 0.90 \pm 0.05$ (311) vs (211)

No. 2 : $S = 0.56 \pm 0.03$ (422) vs (211)

3. 中性子回折による LRO パラメータの決定

X 線回折では Ni_3Fe の超格子反射強度が弱いという弱点があった。また、試料の大きさに比べ入射ビームの幅が狭いため基本格子線から超格子線位置に setting を移動した時結晶の別の部分を見ているという危険性があり結晶表面付近の ordering しか調べられない。

X 線は電子により散乱されるが中性子の散乱機構は原子核ポテンシャルによる核散乱と不対電子スピンによる磁気散乱の 2 種が有り、自然界存在比の高い Fe^{56} と Ni^{58} の核散乱振幅 b 、磁気散乱振幅 p はいずれも差異が少ないが、メスバウアー回折用 Ni_3Fe 試料中の Fe は 90% Fe^{57} であり、 Fe^{57} と Ni^{61} の核散乱振幅値は大きく異なるため超格子線強度が強く S が精度良く求まる。また、中性子回折の入射ビームの幅は広く、結晶内部の散乱体からも散乱されるため、結晶全体の LRO パラメータを決定することに相当する。

原子力研究所 3 号炉 (TOG), 2 号炉 (TUNS) の中性子回折装置を用いて、 Ni_3Fe の (200) 基本格子と (100) 超格子の Bragg 散乱強度から LRO パラメータ S を決めた。Fig. 5 Fig.

6にNo.1, No.2 Ni₃Feの実験データを示す。

一般に、単結晶(hkl)面からのBragg散乱中性子回折強度は磁気モーメント方向等分布を仮定すると、X線回折同様に(9)式のように書かれる。

$$I(hkl) = L(\theta) \cdot D(\theta, T) \cdot (b^2 + \frac{2}{3}p^2) \quad (9)$$

Ni₃Feの場合、X線回折構造因子と同じように

(200) 基本格子線

$$\begin{cases} b = 3b_{\text{Ni}} + b_{\text{Fe}} \\ p = 3p_{\text{Ni}} + p_{\text{Fe}} \end{cases}$$

(100) 超格子線 S : LRO パラメータ

$$\begin{cases} b = (b_{\text{Ni}} - b_{\text{Fe}}) \times S \\ p = (p_{\text{Ni}} - p_{\text{Fe}}) \times S \end{cases}$$

となる。

また $b_{\text{Fe}}(57) = 0.230 \times 10^{-12} \text{ cm}$

$b_{\text{Fe}}(\text{normal}) = 0.951 \times 10^{-12} \text{ cm}$ のため

90% enrich Fe⁵⁷ では

$$b_{\text{Fe}} = 0.302 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

尚 $b_{\text{Ni}}(\text{normal}) = 1.03 \times 10^{-12} \text{ cm}$

磁気散乱振幅 p については J.W. Cable ら²⁰⁾の実験データを用いた。

このようにして、実験データから算出した LRO パラメータ S の値は

No.1 : $S = 0.86$

No.2 : $S = 0.11 \pm 0.03$

No.1 試料は X 線・中性子線回折の結果求めた S が良く合っているが No.2 の試料の LRO パラメータの値は 2 つの方法により大きく異なる。この結果は、No.2 Ni₃Fe は、表面の一部の order は $S \sim 0.6$ 程度だが全体の LRO パラメータは $S \sim 0.1$ 程度であることを主張している。

4. メスbauer回折

§3 で説明したメスbauer回折計測システムを実験装置として使用した。ここではPSPC 電離ガスに Xe 90% + CH₄ 10% を用い、計数効率の向上及び内部磁場分布を詳しく調べるためメスbauerスペクトル中の 6 本の共鳴線のうち外側 2 本のみ取り出す等加速法シフト速度振動モードにより測定を行なった。1, 6 本目の共鳴線は他の共鳴線において考えられる polarization 効果或いは核非弾性散乱過程の影響はなく(§2 参照) off resonance のスペ

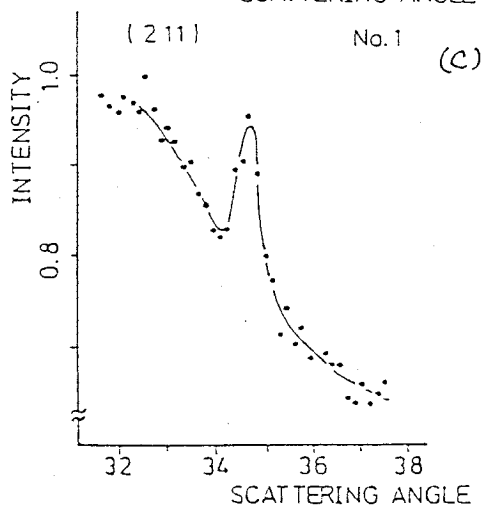
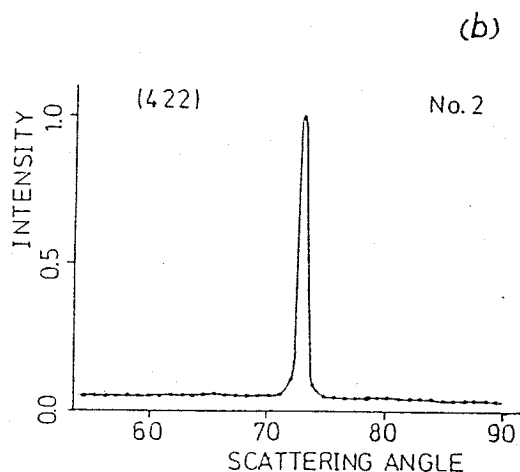
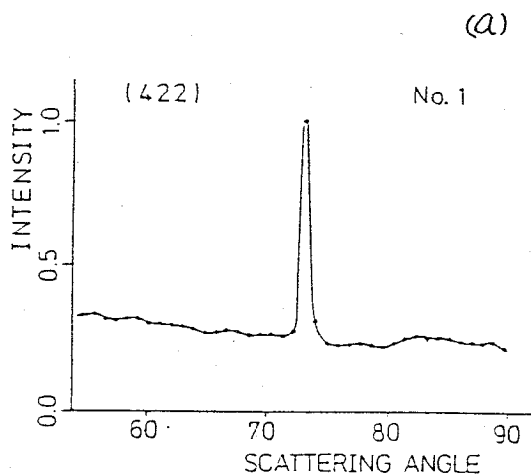
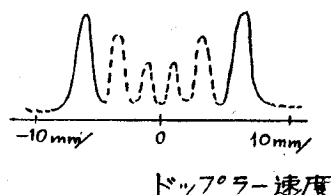
大井好晴

クトル (back ground) が評価できるので、このドップラー速度領域を選んだ。

γ 線源は 50 mCi Co^{57} を金属 Rh 中に拡散させたものを用い、モノクロメータは使わなかった。

PSPC- Ni_3Fe 間の距離は 15 cm で、比例計数管 (PC) によりインコヒーレント散乱スペクトルを観測する時は立体角をかせぐため PC- Ni_3Fe 距離 cm 位近づけて測定した (I 部 Fig. 1 参照)

回折結晶面は反射条件 (Bragg case) に近い (422) 基本格子反射と (211) 超格子反射を選んだ。



(a) No. 1 Ni_3Fe (422)

(b) No. 2 Ni_3Fe (422)

(c) No. 1 Ni_3Fe (211)

ただし、(c) は散乱角について 256 ch. MCA で monitoring した data の一部 (I 部 Fig. 1 参照)

最初に横軸を散乱角 (PSPC position) でプロットした No. 1, No. 2 Ni_3Fe の (422),

(211) Bragg 反射を前ページの図に示した。これらはみなドップラー速度チャンネルについて加え合わせたものである。メスバウアー回折計測システムを用いればこのように回折ピークを back ground から分離でき、強度の弱い(211) 反射ピークの同定も可能である。

Ni₃Fe メスバウアースペクトルの測定条件と得られた実験データ
に対応する図の番号を下の表にまとめた。

試料	No.1 Ni ₃ Fe			No.2 Ni ₃ Fe				
	S ~ 0.87			表面 S ~ 0.56 全体 S ~ 0.11				
LROパラメータ								
メスバウアー散乱	(422)	(211)	インコヒーレント	(422)	(211)	インコヒーレント		
検 出 器	PSPC		PC	PSPC		PC		
散 乱 角 2θ	73°	33°	等方散乱 (90°)	73°	33°	等方散乱 (90°)		
測 定 時 間	7 日	24日	9 日	4.5日	30日	23日		
実 験 結 果 Fig.	7	(A)	(B)	10	11	(A)	(B)	14
		8	9			12	13	

(A) : on Bragg (B) : off Bragg

(211) メスバウアー散乱強度は弱いのでインコヒーレント散乱との強度を比較するため PSPC で計測した off Bragg 散乱角のスペクトルを調べてみた。(211)散乱角より低い散乱角範囲のデータを加え合わせた結果が Fig. 9 (No.1) 及び Fig. 13 (No.2) である。いずれも統計誤差以上にスペクトルのドップラー速度依存性は認められない。故に PSPC で測定した各々の Bragg 散乱スペクトル中のメスバウアーインコヒーレント散乱による寄与を考慮する必要はない。

Ni と Fe の Rayleigh 散乱振幅 f_{Ni} , f_{Fe} は同程度の値であり, (422), (211) Rayleigh 散乱強度とは次のように関係づけられる。(§ 7-2 参照)

$$I(422) \propto (3f_{\text{Ni}} + f_{\text{Fe}})^2$$

$$I(211) \propto S^2(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Fe}})^2 \quad S : \text{LRO パラメータ}$$

したがって, Rayleigh 散乱の寄与は (422) において大きい (211) においては非常に小さい。

また、測定に用いた Ni_3Fe 試料は充分厚い ($250\text{ }\mu\text{m}$) ため Rayleigh 散乱 r 線は試料通過中にメスbauer吸収を受ける。結局 (422) スペクトルには Fig. 7, Fig. 11 のように Rayleigh 散乱より散乱強度が充分弱いメスbauer散乱は認められず吸収 dip が現われている。一方 Fig. 8, Fig. 12 のように (211) スペクトルでは Rayleigh 散乱の寄与は小さいためメスbauer散乱による共鳴ピークが出現している。

No. 1, No. 2 いずれの試料も (422) メスbauer散乱スペクトルの非対称性が顕著である。これは § 2 で説明したメスbauer散乱と Rayleigh 散乱の干渉効果によるもので、(422) の Rayleigh 散乱強度は強いいため非対称成分がより強調されていると考えられる。(§ 5 (11) 式参照) 同様の非対称性は (211) 超格子線スペクトルにも見られるが、この反射面の Rayleigh 散乱強度は弱く、メスbauer散乱強度の方が勝るのでその寄与は小さい。しかし、LRO パラメータが小さな No. 2 Ni_3Fe では内部磁場分布が広がる (Fig. 2) ため disorder インコヒーレント散乱成分が増し (§ 2-4) その分 (211) メスbauer散乱強度は弱くなると考えられ Fig. 12 に認められるように No. 1 Ni_3Fe に比べ非対称性が進んでいる。さらに、(211) スペクトルの非対称項は今まで見てきた形と異なり負の速度側の方が正の速度側の強度より強いこれは (211) 超格子線の散乱微分断面積における Fe と Ni の散乱振幅の phase が 180° ずれているため干渉項に $(f_{\text{Ni}}^{\text{R}} - f_{\text{Fe}}^{\text{R}}) \cdot (-f_{\text{Fe}}^{\text{N}})$ の形で効くことによる。

このようなスペクトルの非対称成分を消去するため、次のような仮定の下に normal Fe 薄膜試料を用いたメスbauer吸収実験により決めたスペクトルの対称中心を基準にドップラー速度の値を定め、スペクトルの左右を加え合わせた。

(仮定)

- (i) pure Fe と Ni_3Fe 中のそれぞれの Fe^{57} のアイソマーシフトの差は小さい。($|\delta_{\text{Ni}_3\text{Fe}} - \delta_{\text{Fe}}| \sim 0.01\text{ mm/sec}$)
- (ii) Ni_3Fe 中で n.n. に n 個の Fe をもつ Fe^{57} のアイソマーシフトの分布幅 $\Delta\delta(n)$ は零とみなせる。
- (iii) Ni_3Fe スペクトルの非対称項は Rayleigh 散乱とメスbauer散乱の干渉項のみに起因する。

その結果得られたスペクトルが Fig. 15 ~ 20 である。

尚、アイソマーシフト (異性体シフト) とは、核の異なるエネルギー状態の間で核半径の異なること、および線源と吸収体の核外電子状態の異なることの両方の原因により共鳴エネルギー値にシフトを与える量である。これを考慮すると (4) 式中の散乱振幅は次のようになる。

$$\sum_{j=1}^6 \frac{I_j}{E-E_j-\delta+i\Gamma/2} \quad \delta : \text{アイソマーシフト}$$

§8 解 析

1. 2項分布モデル

実験により得られたメスバウアースペクトルを解析するために、任意の site の 1st n.n. の Ni, Fe 原子の配置は2項分布に従うと仮定して right site 及び wrong site の Fe の n.n. に n 個の Fe が来る確率 $rP_r(n)$, $wP_w(n)$ を計算した。

このモデルを用いた理由は従来のメスバウアー吸収実験の解析はみなこの2項分布モデルにそって吸収スペクトルを fitting しており、その時得られた内部磁場分布値 $H_{hf}(n)$ を利用して我々の得た (422) 吸収スペクトルと比較することができること。さらに、同じモデルで (211) 超格子線メスバウアー散乱スペクトル及びメスバウアーインコヒーレント散乱スペクトルを説明できるか否かで LRO と SRO がこのモデルのような関係を持っているか議論できるからである。

今、Ni₃Fe の LRO パラメータを S とすると、right site, wrong site に Fe 原子が来る確率 r, w は

$$r = \frac{1+3S}{4}, \quad w = \frac{1-S}{4} \quad (10)$$

と定義された。また、fcc Ni₃Fe では right site の n.n. は 12 個の wrong site で占められ、wrong site の n.n. は 8 個の wrong site と 4 個の right site で占められる。(p. 59 の図参照) したがって、right site 及び wrong site の n.n. に n 個の Fe が来る確率 $P_r(n)$, $P_w(n)$ が2項分布に従うと仮定すると、それぞれ (10), (11) 式のように表現される。

$$P_r(n) = {}_{12}C_n \cdot w^n (1-w)^{12-n} \quad (11)$$

$$P_w(n) = \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell+m=n}} {}_8C_\ell w^\ell (1-w)^{8-\ell} \times {}_4C_m r^m (1-r)^{4-m} \quad (12)$$

$$\left(\begin{array}{l} 0 \leq \ell \leq 8 \\ 0 \leq m \leq 4 \end{array} \right)$$

このようにして、メスバウアー吸収・(422) 基本格子線メスバウアー散乱及び (211) 超格子線メスバウアー散乱のスペクトルに反映される確率分布 (13), (14) 式が計算でき実験データとの比較が成される。

$$3wP_w(n) + rP_r(n) \quad (13)$$

$$wP_w(n) - rP_r(n) \quad (14)$$

LRO パラメータ $S \rightarrow r$, $w \rightarrow P_r(n)$, $P_w(n)$ の道筋からわかるように 2 項分布モデルの特徴は LRO パラメータ S に応じて SRO に関する確率分布 $P_r(n)$, $P_w(n)$ が一義的に決まってしまうこと。即ち、合金系の長距離秩序と短距離秩序は独立な物理量でないと仮定していることに等しい。

2. Ni_3Fe のメスバウアー散乱微分断面積

次に partially ordered Ni_3Fe のメスバウアー散乱スペクトルの具体的表式を求める。

Ni_3Fe 中の Fe^{57} の共鳴エネルギーはその n.n. の Fe 原子数 n に応じて異なり、その結果メスバウアー散乱振幅は次式のように表わされる。

$$b(n) = \sum_{K=1}^6 \frac{I_K}{E - E_K(n) + i\Gamma/2} \quad (15)$$

$E_K(n)$: 共鳴エネルギー

Γ : 自然幅

I_K : 相対強度 (6) 式参照

故に、メスバウアー散乱微分断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は中性子回折で一般に用いられる分類に従い散乱振幅の平均値からの散乱と散乱振幅の平均値からのずれによる散乱が存在する。¹⁷⁾ 前者はコヒーレントな Bragg 散乱となり得るが後者は disorder 散乱と呼ばれ非干渉散乱である。(§ 2-4 参照) このような 2 種の散乱の $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は一般に次のように書かれる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} = \left|\sum_l \bar{b} e^{-ik \cdot r_l}\right|^2 \quad (16)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{disorder}} = N |\overline{b - \bar{b}}|^2 \quad (17)$$

$$\bar{b} = \sum_{\xi} b_{\xi}, \quad |\overline{b}|^2 = \sum_{\xi} c_{\xi} |b|^2$$

c_{ξ} : 散乱振幅 b_{ξ} の確率分布

N : 散乱体数

fcc Ni_3Fe では Fe が right site, wrong site に位置するかにより c_{ξ} が異なるため

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} = \left|\sum_l e^{-i\mathbf{k}l}\right|^2 \sum_{i=w,r} (c_i(n)b(n)) e^{i\mathbf{k}u_i} \quad (18)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{disorder}} = N \sum_{i=w,r} \left\{ \sum_n c_i(n) |b(n)|^2 - \sum_{n,m} c_i(n) c_i(m) b^*(n) b(m) \right\} \quad (19)$$

l : 各 unite cell の原点位置

u_i : unite cell 内の原子位置

となる。さらにこの式を fcc 消滅則に従って変形すると、以下のようにまとめられる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} \propto \begin{cases} \left|\sum_n (3c_w(n) + c_r(n))b(n)\right|^2 & : \text{Fundamental} \\ \left|\sum_n (c_w(n) - c_r(n))b(n)\right|^2 & : \text{Super} \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{disorder}} &\propto \left\{ \sum_n (3c_w(n) + c_r(n)) |b(n)|^2 \right. \\ &\quad \left. - 3 \left| \sum_n c_w(n) b(n) \right|^2 - \left| \sum_n c_r(n) b(n) \right|^2 \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

ただし, $c_w(n) = wP_w(n)$

$c_r(n) = rP_r(n)$

Super = 超格子反射 : 面指数 (hkl) all even or all odd.

Fundamental = 基本格子反射 : (hkl) otherwise

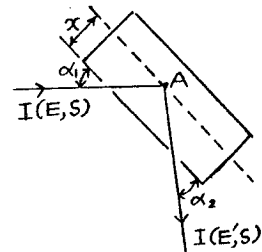
3. 厚さの効果の補正

実験に用いた Ni₃Fe 試料はメスバウアー γ 線に対して充分厚い散乱体とみなされるため、それに伴う吸収効果を考慮しなければならない。(422) Rayleigh 散乱中に現われたメスバウアー吸収の原因もここに有り、また off Bragg 角位置のスペクトルのドップラー速度依存性は、2.で述べた disorder 散乱のみでなく §2-4 で説明した種々のプロセスが有り、いずれのスペクトルもこの厚さの効果による影響を受ける。²⁾

B. Balko ら²¹⁾は Fe⁵⁷メスバウアー散乱の厚さの効果を取り入れた計算を行ない散乱スペクトルの共鳴線の broadening をよく説明できたので、我々の実験結果の解析にも彼らの厚さの効果補正方法を用いた。

以下に、この補正の考え方と具体的なスペクトルの計算結果を列举する。

右図のようにエネルギー E 、ドップラーエネルギー S の無反跳メスバウアー γ 線 $I(E, S)$ が散乱体に侵入して深さ x の A



地点で散乱されさらに図のような path を通って散乱体外へエネルギー E' の γ 線 $I(E', S)$ となって放出されるプロセスは以下のように分類される。

- A 地点到達まで
 - メスバウアー吸収, 原子による吸収
- A 地点での散乱
 - (a) 無反跳 γ 線核吸収—無反跳 γ 線核放出
 - (b) 無反跳 γ 線核吸収—反跳 γ 線核放出
 - (c) 無反跳 γ 線原子散乱 (Rayleigh 散乱)
 - (d) 反跳 γ 線原子散乱 (Compton 散乱 etc)
- A 地点から散乱体外までに (a) ~ (d) の受けるプロセス
 - (a) メスバウアー吸収, 原子吸収
 - (b) 原子吸収
 - (c) メスバウアー吸収, 原子吸収
 - (d) 原子吸収

さらに (a) は § 2-4 で述べた核弾性散乱 (a) - 1, 核非弾性散乱 (a) - 2 に分かれ, (a) - 1 と (c) が Bragg 散乱となり, 他の (a) - 2, (b), (d) 及び 2. で述べた disorder 散乱はすべてインコヒーレント散乱となる。

今, 例として, (a) - 1 メスバウアー散乱の具体的表式を考えてみる。簡単のため, 内部磁場分布のない場合を取り扱う。

まず, メスバウアー吸収の線吸収係数は

$$\mu_M(E) = \sum_{j=1}^6 \frac{n_M f_M \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_j)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} W_j(\theta_1, \phi_1)$$

n_M : Fe^{57} 原子数密度, f_M : Lamb-Mössbauer 因子

σ_M : 有効メスバウアー吸収断面積

E_j : 共鳴エネルギー, Γ : 散乱体の共鳴線幅

$$W_j(\theta_1, \phi_1) = \left(\frac{I_g}{m} \frac{J}{M} \frac{I_e}{m'}\right)^2 P_{mn'}^n : 3j \text{ symbol と polarization 因子}$$

原子による線吸収係数を μ_e とすると全吸収係数は $\mu_T(E) = \mu_M(E) + \mu_e$ となる。

線源から放出された γ 線強度のエネルギー分布を

$$I(E, S) = \frac{\left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2}{(E-S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2} I_0 \quad \Gamma_b : \text{線源の有効幅}$$

と表わすと A 地点での強度は

$$I_x(E, S) = I(E, S) e^{-\mu_T(E) \operatorname{cosec} \alpha_1 \cdot x}$$

に減少する。A 地点で無反跳核共鳴吸収・放出を受けるプロセスの単位立体角，単位長さ当りの強度は

$$\frac{dI}{dx}(E', S) = \int dE I_x(E, S) n_M f_M \frac{d^2 \sigma}{dE dE'}$$

ここで，微分散乱断面積の形は近似的に

$$\frac{d^2 \sigma}{dE dE'} = \sum_{j=1}^6 \frac{f_M \sigma_M W_j W'_j \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(1+\alpha) [(E'-E_j)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2]} \delta(E-E')$$

α : 内部転換係数

であるため，

$$\frac{dI}{dx}(E', S) = \sum_{j=1}^6 \frac{I_0 n_M f_M^2 \sigma_M \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2 e^{-\mu_T(E') \operatorname{cosec} \alpha_1 x}}{(1+\alpha) [(E'-S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2] [(E'-E_j)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2]} W_j W'_j$$

となる。そして A 地点から試料外に放出されるまでに吸収を受けるため，結局，厚さ T の試料から散乱された r 線の強度は

$$\begin{aligned} I(E', S) &= \int_0^T \frac{dI}{dx}(E', S) e^{-\mu_T(E') \operatorname{cosec} \alpha_2 \cdot x} dx \\ &= \sum_{j=1}^6 \frac{I_0 n_M f_M^2 \sigma_M \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2 W_j W'_j}{(1+\alpha) [(E'-S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2] [(E'-E_j)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2]} \times F_M \\ F_M &= \frac{1 - e^{-T \mu_T(E') (\operatorname{cosec} \alpha_1 + \operatorname{cosec} \alpha_2)}}{\mu_T(E') (\operatorname{cosec} \alpha_1 + \operatorname{cosec} \alpha_2)} \end{aligned}$$

大井好晴

となり、実際に観測されるメスバウアースペクトルは

$$N(S) = \int_{-\infty}^{\infty} I(E', S) dE'$$

とまとめられる。

他の (a) - 2 ~ (d) のプロセスも同様の手順で考えればそのスペクトルの表式が得られる。
以下に全部の結果を記録する。

$$I(0) = \frac{I_0 \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2}{(E' - S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2}, \quad I(G) = \frac{I_0 \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2}{(E' - S - G)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2},$$

$$I(-G) = \frac{I_0 \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E' - S + G)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2}, \quad R(0) = \sum_{j=1}^6 \frac{W_j W'_j \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E' - E_j)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2},$$

$$R(G) = \sum_{j=2}^3 \frac{W_j W'_j + 2 \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E' - E_j - G)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2},$$

$$R(-G) = \sum_{j=2}^3 \frac{W_j + 2W'_j \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E' - E_{j+2} + G)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

$$\mu\langle 1 \rangle = \mu_T(E') \cos \alpha_1, \quad \mu\langle 2 \rangle = \mu_T(E') \operatorname{cosec} \alpha_2$$

$$\mu\langle G \rangle = \mu_T(E' - G) \operatorname{cosec} \alpha_1, \quad \mu\langle -G \rangle = \mu_T(E' + G) \operatorname{cosec} \alpha_1$$

$$\mu\langle e \rangle = \mu_e \operatorname{cosec} \alpha_2$$

G : Fe^{57} 核基底状態のゼーマン分裂エネルギー幅

とおくと

(1) メスバウアーコヒーレント散乱… (a) - 1

$$N_{\text{MM}}(S) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{n_M f_M^2 \sigma_M}{1 + \alpha} \times I(0) \times R(0) \times \frac{1 - e^{-T(\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle 2 \rangle)}}{\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle 2 \rangle}$$

(2) メスバウアー核非弾性散乱… (a) - 2

$$N_{MI}(S) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{n_M f_M^2 \sigma_M}{1 + \alpha} \left\{ I(G) R(G) \times \frac{1 - e^{-T(\mu\langle G \rangle + \mu\langle 2 \rangle)}}{\mu\langle G \rangle + \mu\langle 2 \rangle} + \right. \\ \left. I(-G) R(-G) \times \frac{1 - e^{-T(\mu\langle -G \rangle + \mu\langle 2 \rangle)}}{\mu\langle -G \rangle + \mu\langle 2 \rangle} \right\}$$

(3) メスバウアー格子非弾性散乱… (b)

$$N_{MN}(S) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{n_M f_M (1 - f_M) \sigma_M}{1 + \alpha} \left\{ I(0) R(0) \frac{1 - e^{-T(\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle e \rangle)}}{\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle e \rangle} + \right. \\ \left. I(G) R(G) \frac{1 - e^{-T(\mu\langle G \rangle + \mu\langle e \rangle)}}{\mu\langle G \rangle + \mu\langle e \rangle} + I(-G) R(-G) \frac{1 - e^{-T(\mu\langle -G \rangle + \mu\langle e \rangle)}}{\mu\langle -G \rangle + \mu\langle e \rangle} \right\}$$

(4) Rayleigh 散乱… (c)

$$N_R(S) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' n f_R \sigma_R W_R \frac{I_0 \left(\frac{\Gamma_b}{2} \right)^2}{(E' - S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2} \right)^2} \times \frac{1 - e^{-T(\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle 2 \rangle)}}{\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle 2 \rangle}$$

 n : 原子数密度, f_R : Debye-Waller 因子, σ_R : Rayleigh 散乱断面積, W_R : 角度因子

(5) 反跳散乱… (d)

$$N_{RN}(S) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' n (1 - f_R) \sigma_R W_R \frac{I_0 \left(\frac{\Gamma_b}{2} \right)^2}{(E' - S)^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2} \right)^2} \frac{1 - e^{-T(\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle e \rangle)}}{\mu\langle 1 \rangle + \mu\langle e \rangle}$$

そして, on Bragg, off Bragg 散乱角のスペクトルはそれぞれ次のようにまとめられる。
コヒーレント散乱スペクトル

$$N_C(S) = N_{MM}(S) + N_R(S)$$

インコヒーレント散乱スペクトル

$$N_{IC}(S) = N_{MI}(S) + N_{MN}(S) + N_{RN}(S) + N_D(S)$$

 $N_D(S)$: 2.で述べた disorder 散乱

Ni_3Fe の場合、2 で求めた散乱断面積の表式にこの厚さの効果の補正を取り入れなければならない。その結果は複雑であるのでここでは省略する。

4. Ni_3Fe (No. 1)

X線及び中性子回折実験により、 Ni_3Fe No. 1 試料の LRO パラメータは精度良く求められたので、 $S = 0.87$ の値を用いて 2 項分布モデルによりメスbauer吸収スペクトルを計算した。ここでは、 Ni_3Fe の Fe^{57} の n.n. に n 個の Fe が来た時の内部磁場 $H_{\text{hf}}(n)$ は M. Kanashiro 及び J.W. Drijver が決めた、それぞれ $S = 0.81$,

$S = 0.87$ の値の組を用いた。(Fig. 1 参照)

我々の計算では、3 で説明した試料の厚さの効果を取り入れ (422), (211) メスbauerコヒーレント散乱とメスbauerインコヒーレント散乱のスペクトルを算出した。各種の散乱プロセスによるスペクトルの様子を見るため 3 で述べた分類に従って、Fig. 21 に結果をプロットしてみた。

計算に用いた物理量を以下にまとめて記録する。

$n = 8.97 \times 10^{22} \text{ 原子/cm}^3$, $n_{\text{M}} = 2.02 \times 10^{22} \text{ 原子/cm}^3$, $f_{\text{M}} = 0.7$, $f_{\text{R}}(211) = 0.96$,
 $f_{\text{R}}(422) = 0.84$, $\Gamma = 0.0973 \text{ mm/sec}$ (自然幅), $\Gamma_{\text{b}} = 0.27 \text{ mm/sec}$ (Co^{57} source の線幅
 Γ_{b} は厚さ $25 \mu\text{m}$ の normal Fe のメスbauer吸収スペクトルから算出した)

$\mu_{\text{e}} = 6.58 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{M}} = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$,

$\sigma_{\text{R}} = 4\pi r_{\text{e}}^2 f^2$, $f(422) = 3f_{\text{Ni}}(422) + f_{\text{Fe}}(422)$

$f(211) = f_{\text{Ni}}(211) - f_{\text{Fe}}(211)$

$f_{\text{Fe}}(422) = 8.60$, $f_{\text{Ni}}(422) = 9.47$, $f_{\text{Fe}}(211) = 15.43$, $f_{\text{Ni}}(211) = 17.31$

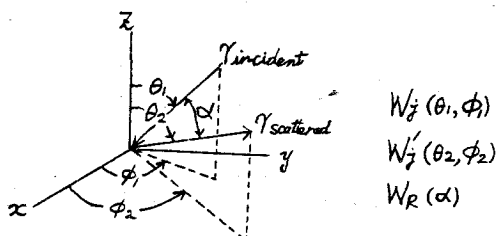
r_{e} : 古典電子半径, $r_{\text{e}} = 2.818 \times 10^{-13} \text{ cm}$, $\alpha = 8.21$, $G = 3.922 \text{ mm/sec}$

$\alpha_1 = \alpha_2 = 36.5^\circ \cdots (422)$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 17.3^\circ \cdots (211)$, $T = 2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ (No. 1),

$T = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ (No. 2)

また、 Ni_3Fe の内部磁場方向は等分布を仮定した。

このような数値を用いたモデル計算によると、Fig. 21 に示された結果から (422) 基本格子、(211) 超格子反射ではそれぞれ Rayleigh 散乱 (メスbauer吸収), メスbauer散乱が主で、インコヒーレント散乱はメスbauer disorder 散乱と格子非弾性メスbauer散乱によ



るところが大きいと言える。

- (A) (422) 基本格子メスバウアー散乱
- (B) (211) 超格子メスバウアー散乱
- (C) メスバウアーインコヒーレント散乱

それぞれの実験結果 Fig. 15 ~ 17 にモデル計算の結果を記入した。実線及び点線はそれぞれ Kanashiro, Drijver の求めた $H_{\text{hf}}(n)$ の値を用いた計算結果である。横軸にドップラー速度を表わしたが、 $H_{\text{hf}}(n)$ のスケールが目盛も書き添えた。ただし、 $H_{\text{hf}}(n)$ は Kanashiro と Drijver の実験データの平均値を選んだ。(Fig. 1 の $S = 0.81$ 及び $S = 0.87$)

この LRO の Ni₃Fe では両者の $H_{\text{hf}}(n)$ を用いたメスバウースペクトルの dip 及び peak の位置に大きな差は認められない。しかし、Drijver の H_{hf} から算出した (422), インコヒーレント散乱のスペクトルには $v = \pm 5 \text{ mm/sec}$ 付近に弱い起伏が現われている。これは、Fig. 1 にプロットされた両者の $H_{\text{hf}}(n)$ 分布を見れば、 $n = 4, 5$ 付近で、Kanashiro の H_{hf} は Drijver の H_{hf} に比べて小さい値をもち、また Fig. 2 からわかるように $n = 4, 5$ には wrong site の Fe の存在確率が残るため、結局 (14) 式で表わされた散乱スペクトルにこの寄与の相異が反映されていると考えられる。そして、コヒーレント散乱スペクトルには、(15) 式で示される確率分布が 2 乗の大きさに効くため H_{hf} の違いが見分けにくくなっている。

我々の得た実験結果とこのようなモデル計算結果を比較してみると (A) ~ (C) いずれの散乱スペクトルも dip, peak の位置はかなり良い一致をしていると言えるが、その幅に関して実験結果の方が大分広く、モデル計算からこれらのスペクトルを再現することはできていない。

尚、Fig. 15 ~ 17 に示した結果は計算値の強度が (A) ~ (C) 各実験値スペクトルに最も良く合うように適当に選んだ。

5. Ni₃Fe (No. 2)

No. 2 Ni₃Fe 試料は X 線回折と中性子回折から求めた LRO パラメータの値がそれぞれ $S \sim 0.56$, $S \sim 0.11$ と大きく異なり、Ni₃Fe の ordering の程度が表面付近と全体 (内部) で違っているものと考えられる。

Fe のメスバウアー γ 線のエネルギーは 14.4 keV (波長 $\lambda = 0.86 \text{ \AA}$) で、MoK α X 線 ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) に近く、X 線で LRO パラメータを決めた結晶面とメスバウアー散乱を観測した結晶面は同じ ((422), (211)) であることから LRO パラメータ $S \sim 0.6$ 付近の order 状態の Ni₃Fe によってメスバウアー散乱が起こったと考えるのが妥当であろう。そこで、Kanashiro, Drijver の求めた $H_{\text{hf}}(n)$ の内 LRO パラメータが $S \sim 0.6$ に近いデータを用いて (Kanashiro : $S \sim 0.52$, Drijver : $S \sim 0.65$) 2 項分布モデルにより No. 1 Ni₃Fe と同様な手順で計算

大井好晴

を行なった。

モデル計算結果を、実験結果をプロットした Fig. 18 ~ 20 に実線 (Kanashiro), 点線 (Drijver) で記入した。

No. 1 Ni_3Fe と異なり 3 種のメスバウアースペクトルはいずれも実験結果と計算結果の違いが明白で、実験データの共鳴線 dip, peak は大きく低ドップラー速度 (低内部磁場) 側にずれている。(422) dip 位置はドップラー速度 $\pm 4.23 \text{ mm}$ に対応し, pure Fe の H_{hf} を 330 kOe として H_{hf} 値に換算すると 262 kOe である。

§ 9 考 察

1. Ni_3Fe (No. 1)

実験結果とモデル計算値とのスペクトル中の共鳴線における dip, peak 位置の一致 (特に (422)), および線幅の不一致について考察を加え 2 項分布モデルの評価を行なう。

(1) peak 位置の一致

Kanashiro, Drizer らが吸収スペクトルから求めた $H_{\text{hf}}(n)$ を用い, 同じ 2 項分布モデルで (13), (14) 式の確率分布を計算し, 彼らは Ni_3Fe 多結晶薄膜試料の吸収実験・我々は Ni_3Fe 単結晶 (厚さ $250 \mu\text{m}$) の散乱実験という違いはあるが他の事情は同等であることから少なくとも吸収スペクトルに対応する (422) 基本格子反射スペクトルの共鳴線 dip 位置は一致しなければならないであろう。

また, (422) スペクトルと吸収スペクトルでは見ている現象の違い (前者は Rayleigh 散乱 r 線のメスバウアー吸収) があるのでそのことに起因して生じる共鳴線 dip 位置の変動もあり得るかもしれないが, dip 位置に関して計算値は実験値を良く再現していることからそのような効果を考慮する必要はないと考えられる。したがって (422) 基本格子反射スペクトルの dip 位置は吸収スペクトルの代用と成り得ることが確かめられたと言える。

しかし, 3 種のスペクトルのいずれも共鳴線幅に関しては再現できていない。次にこの原因を考察する。

(2) 線幅の不一致

(1) における (422) スペクトルの dip 位置の説明から少なくともこのスペクトルに関しては 2 項分布モデルの不適切により線幅が実験値を説明できないとは言えないであろう。そこで考えられる原因として (422) Rayleigh 散乱 r 線のメスバウアー吸収と従来のメスバウアー吸収の違い, 或いは試料の厚さの違いから生じる線幅変化が挙げられる。即ち, 厚さの効果を取り入れた計算式導出プロセスの誤り, および計算式に用いた種々の物理量の不適切な決め方等。そ

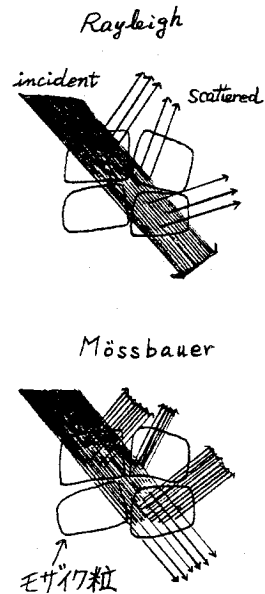
の内可能性が高い要因として共鳴散乱体の散乱振幅 $b(n)$ 中の共鳴線幅 Γ の評価が考えられる。モデル計算では Γ として自然幅 ($\Gamma_{\text{natural}} = 0.0973 \text{ mm/sec}$) を用いたが、これは最も理想的な場合で実際には次に述べるような理由で $\Gamma > \Gamma_{\text{natural}}$ と考えられる。

メスbauer吸収の断面積 ($\sigma_M = 2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) は Rayleigh 散乱断面積 ($\sigma_R \sim 10^{-22} \text{ cm}^2$) に比べ充分大きいメスbauer回折はより小さなモザイク粒からも起こり、右図のように Rayleigh 散乱では運動学的理論 (Kinematical theory) で取り扱えるモザイク単結晶であってもメスbauer散乱ではそれと同じ大きさのモザイク粒自体が充分な強度を与える完全単結晶とみなされるため回折において動力学的効果が生じ易い。メスbauer散乱の動力学理論 (dynamical theory) によると共鳴線幅が自然幅より増加することが導かれており、³⁾ また完全単結晶 ($\Delta\omega \sim 10^{11}$ 程度) を用いた実験¹⁰⁾等²²⁾²³⁾でもその効果が観測されている。我々が実験に用いた Ni₃Fe 単結晶モザイク角 $\Delta\omega \sim 0.5^\circ$ のため Kinematical theory に加え dynamical theory で説明されなければならないこの効果 (共鳴線の broadening) を考慮する必要があると思われる。

そこで、このような効果或いは散乱体の共鳴線幅を増す他の要素も含めて、 $H_{\text{hf}}(n)$ を持った個々の散乱体の有効共鳴線幅 Γ は自然幅 Γ_{natural} より広いと仮定した。

Fig. 22 ~ 24 に $\Gamma = 2 \times \Gamma_{\text{natural}}$ として計算した (A) (422), (B) (211), (C) インコヒーレントそれぞれの散乱スペクトルの計算結果を示す。これより、(A) (422) スペクトルは共鳴線吸収 dip の位置・線幅ともに実験データと非常に良い一致が得られたが (B), (C) スペクトルでは実験と計算の違いが低磁場側 (ドップラー速度 $v = \pm 3.3 \sim \pm 4.7 \text{ mm/sec}$) で顕著に現われていることがわかる。

また、(422) スペクトルの $v = \pm 3.4 \text{ mm/sec}$ 付近に見られる不一致は 2, 5 本目の共鳴線の影響と考えられる。計算では H_{hf} 方向等分布を仮定したがもし H_{hf} 方向が薄膜試料のように試料面内に一様分布する傾向があるならば反射型実験の場合 (I 部 § 5-5) で説明したように 2, 5 本目の共鳴線強度は H_{hf} 方向等分布の時より減少し 1, 6 本目の共鳴線への寄与も少なくなる。故にこのような仮定が実験に当てはまるならば $v = \pm 3.4 \text{ mm/sec}$ 付近のメスbauer吸収の割合は減少し計算値はより実験値に近づくと予測される。



さらに、共鳴線幅不一致の別な要因として n.n. に n 個の Fe を持つ Fe 原子個々の吸収体のアイソマーシフト $\delta(n)$ の違いから生じるスペクトルの非対称性等を § 8-4 のデータ処理で無視したことによる線幅の増加、或いは線減の線幅 I_b の不適切な見積もり等が考えられるが、 Ni_3Fe の $\delta(n)$ は $\sim 10^{-2} \text{ mm/sec}$ と小さく、また I_b は $25 \mu\text{m}$ natural Fe 薄膜を用いた吸収スペクトルの実験値を用いており吸収体の厚さが効果があったとしてもそれは I_b を大きく見積もることに相当するためこの補正は散乱スペクトルの全体の共鳴線幅を減らす方向に作用する。

(3) 2項分布モデルの評価

(2)のような補正を取り入れると(422)スペクトル(吸収スペクトル)に関しては実験・理論の大変良い一致が得られ、Kanashiro, Drijver らの実験結果を再現したと言えるが(211)超格子反射及びインコヒーレント散乱のスペクトルは実験と理論で異なる。特に(211)スペクトルでは共鳴線 peak 位置が再現されず、また 2, 5 本目の共鳴線の寄与を考慮しても低磁場側(ドップラー速度 $v = \pm 3.3 \sim \pm 4.5 \text{ mm/sec}$)の相違が著しい。

このことは § 6, § 8-2 で述べたように(211), インコヒーレント散乱に反映される $H_{\text{hf}}(n)$ の確率分布の型が吸収スペクトルの場合に等しくないことを考えると Kanashiro, Drijver らが Ni_3Fe の ordering に 2項分布モデルを仮定して実験で得られた吸収スペクトルの fitting により $H_{\text{hf}}(n)$ を求めた方法は self-consistent な説明を与えていないことを意味するであろう。

2項分布モデルの特徴は、合金系の LRO が決まればそれに応じて § 8 の (11), (12)式に示された確率分布 $P_r(n)$, $P_w(n)$ が定まり Fe の n.n. の原子配置 ($rP_r(n)$, $wP_w(n)$) 即ち系の SRO が一義的に決定されることであった。したがって、このモデルでは Fe が right site, wrong site に来たことによる違いは $P_r(n)$, $P_w(n)$ に影響を与えず、また Fe-Fe, Ni-Ni, Fe-Ni それぞれの原子 pair 間の相関等は無視され言うならば“site”を重視した立場である。

しかし、一般に知られているように A, B 2元合金において A-A, B-B, A-B 原子 pair の割合とそれぞれの pair の結合エネルギーの大小との関係から、即ち atomic な“pair”を重視する立場に立って、合金系の ordering で SRO と LRO の関係を議論する方式がある。また、化学反応における平衡理論の考えを利用して²⁴⁾ AB 合金の LRO パラメータと A, B 原子間の pair 数の割合を直接関係式で結びつける quasi-chemical 近似²⁵⁾等も考えられている。このようなモデルでは SRO が必ずしも LRO に応じて一義的に定まるとは言えない。

したがって、我々の得た実験結果は、 Ni_3Fe の ordering は SRO が LRO によって定まるような 2項分布モデルには従わない可能性を示唆していると考えられる。

2. Ni₃Fe (No. 2)

No. 2 Ni₃Fe の (422), (211), インコヒーレントすべての散乱スペクトルにおける共鳴線 dip, peak 位置の実験・理論での大幅な不一致の原因を考察する。

(1) LRO パラメータ評価の誤り?

我々のモデル計算は LRO パラメータを $S = 0.52$ (Kanashiro), $S = 0.65$ (Drijver) の 2 種を用いて行なったがこれは § 8 の 5 で述べた理由から X 線回折の結果を信用した値だった。むしろ中性子回折で決めた LRO の方がメスbauer回折で見る Ni₃Fe の ordering を良く反映していると仮定して, $S = 0.11$ の値を用い同じモデル計算を行なってみたが, 線幅に関しては良く再現できたが dip, peak 位置はやはり大きくずれたままであった。

また, 一連のメスbauer回折実験終了後この No. 2 試料の結晶軸を立て直し, (200) 透過型 (Laue case) で (200) 基本格子反射メスbauerスペクトルを観測したのでその結果も報告しておく。(Fig. 25) (200) Laue case では (422) Bragg case と異なり試料内部の Fe⁵⁷ 内部磁場分布まで見ることができ, まさに中性子回折で求めた LRO パラメータに対応する ordering を見ることになる。(422), (200) 各々のスペクトル (Fig. 18, 25) を比較してわかるように (200) スペクトルは試料の厚さの効果をより強く受けて dip の幅が (422) より広いが dip 位置は大体一致している。したがって, (422) メスbauer回折スペクトルも試料全体の ordering を反映している可能性が強い。

次に, Drijver ら¹¹⁾が Ni₃Fe の LRO パラメータと吸収スペクトル全体の共鳴線 dip から

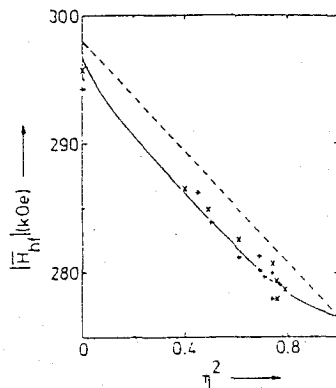


FIG. 4. Relation between \overline{H}_{hf} and η^2 . Indicated are the experimental values for foil series A (+) and B (x). The dashed line represents the theoretical $\overline{H}_{hf} \sim \eta^2$ relation. The solid line represents the same, but with instrumental effects included.

決めた内部磁場の平均値 \overline{H}_{hf} との関係をもとめているのでその結果を上図に示す。

大井好晴

※ η = LRO パラメータ (X線回折で決定)

これより、彼らは

$$S^2 = A \cdot (\bar{H}_{\text{hf}} - 281.14) + B, \quad A = -0.045(3) \text{ kOe}^{-1}, \quad B = +0.658(8)$$

という定式化を行なっているが、この式に従うと \bar{H}_{hf} の最小値は完全に order した Ni_3Fe の場合 ($S = 1$) で 273.5 kOe となり、我々が (422) スペクトルから得た \bar{H}_{hf} 値 262 kOe に比べ充分大きな値である。

また、他の Ni_3Fe の H_{hf} を研究した論文²⁶⁾²⁷⁾の実験データを当たってみても 262 kOe のような低い値は見当たらなかった。

したがって、LRO パラメータの評価の誤りによっては No. 2 Ni_3Fe の \bar{H}_{hf} 値を説明できない。

(2) Ni, Fe 濃度の違い?

Ni_3Fe 試料製成時に蒸散等による何らかの原因で Ni, Fe の内一方が減少してしまったとすれば低い \bar{H}_{hf} が説明できるか文献を調べてみた。

その結果、Johnson ら²⁸⁾のデータ (下図(a)) から Fe の $H_{\text{hf}} = 330 \text{ kOe}$ として $H_{\text{hf}} = 262 \text{ kOe}$ の Fe 濃度を割り出すと数%程度となる。また Menshikov²⁹⁾らがまとめたグラフ (下図(b))を見ても同じ事が言える。しかし、(422) 散乱スペクトルに見られる吸収 dip の割合から考えても Fe が数%しか含まれていないと考えるのは不合理である。

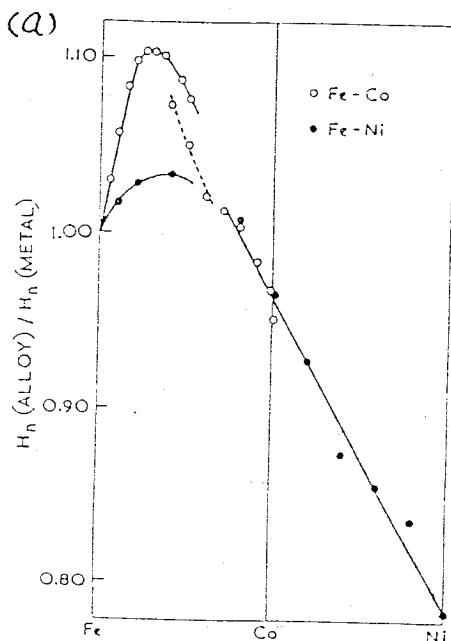


FIG. 1. The magnetic field at iron nuclei in Fe-Co and Fe-Ni alloys relative to the field in metallic iron, plotted as a function of electron number. The data in the range $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ to $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$ where the Curie points are low have been corrected to take account of incomplete saturation at room temperature. Points for Co and Ni agree well with the results given by Wertheim.⁴ Alloys near $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ are very brittle and difficult to roll and the points on the dashed curve were taken with small and cracked specimens. Alloys were also prepared in this range by electroplating and they gave higher values for H_n which lie on the continuous curve.

したがって、Ni, Fe合金の濃度がNi₃Feからずれていることによって $H_{hf} = 262 \text{ kOe}$ を説明することはできない。

(3) 不純物の混入?

試料の問題として最後に残る可能性はNi, Fe以外の元素の混入が考えられるが、この点に関してはNi₃Fe⁵⁷試料が微量で高価なため化学分析等による分析法が適用できない。製法からいって発熱体であるCarbon 或いはAl₂O₃の組成を持つアルミナ板からの混入が可能性として高い。今後、微量試料を変質・変形させることなく元素分析できる方法を見出すことが技術的課題として残る。

また、このような評価以外に H_{hf} を変化させるメスbauer回折特有の効果(例えば動力学的共鳴散乱)が有り得るのかもしれない。

(4) その他

内部磁場 H_{hf} が小さい原因は判明しないが n の変化に応じた $H_{hf}(n)$ の変化量の関係は不変であると仮定して、LROパラメータ $S = 0.11$, $\Gamma = 2 \times \Gamma_{\text{natural}}$ の値を用い1-(2)同様な計算を行い、さらに(422)スペクトルの計算と実験データが最も良く合うようにドップラー速度にして 0.536 mm/sec (H_{hf} 値では 33 kOe)だけ低速度側にずらして計算値をプロットした。

(Fig. 26~28) これらの図から(422), (211)スペクトルは良く再現できているがインコヒーレント散乱スペクトルではNo.1 Ni₃Fe 同様低磁場側で一致しない。このことは一体どのような意味をもつのか?

§ 10. 結 論

- 微量Ni₃Fe⁵⁷単結晶製成技術を得し、partially ordered Ni₃Fe⁵⁷のメスbauer回折観測が可能となった。
- Fe⁵⁷とNi⁵⁸の中性子散乱振幅の相異を利用し、中性子回折実験からNi₃Fe⁵⁷のLROパラメータを精度良く決めることができた。
- PSPCを利用した回折計測システムにより短時間に(A)(422)基本格子 (B)(211)超格子 (C)インコヒーレント 各々のメスbauer散乱スペクトルを観測した。試料の厚さ

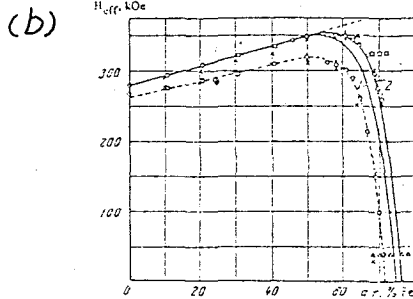


FIG. 1. Concentration dependence of the effective field at the Fe⁵⁷ in iron-nickel alloys. Experimental data: X-Fe⁵⁷, O-Fe⁵⁷, Δ-Fe⁵⁷, □-Fe⁵⁷. O—present work. The points near the dashed curve were obtained at room temperature, and those near the solid curve were obtained by extrapolating the temperature dependence to 0°K. Theoretical curves (solid): 1- $\epsilon_{12} = 0$, 2- $\epsilon_{12} = -0.02$.

大井好晴

の効果を取り入れた2項分布モデル計算により、X線・中性子回折でLROパラメータ $S \sim 0.87$ と求められた Ni_3Fe の(A)(422)スペクトル(吸収スペクトル)は従来の吸収スペクトルの実験結果を良く再現できたが(B), (C)のスペクトルはこの2項分布モデルでは説明できなかった。このことは Ni_3Fe のorderingはSROがLROに応じて定まる2項分布モデルには従わない可能性を示唆している。

以上から、partially ordered Ni_3Fe のordering研究にメスバウアー回折法が有効であると結論される。そして、今後LROパラメータの異なる $\text{Ni}_3\text{Fe}^{57}$ のメスバウアー回折実験を系統的に行なうことによってこの合金系のSROとLROに関する知見が深められると期待できる。

§ 謝 辞

研究全般にわたり終始適切かつ啓発的に御指導していただいた中井先生に深く感謝致します。

そして、2年余りにわたって断えず温かく見守っていただいた国富先生に心から感謝致します。

また、X線・中性子回折実験において親切に御指導して下さいました角田先生に感謝致します。

さらに、有益な助言或いは協力をしていただいた国富研究室の方々に感謝致します。特に、挑発的議論により鍛えて下さったDr. 飯田に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) P. J. Black and P. B. Moon; Nature Lond. 188, 48 (1960)
- 2) P. J. Black, D. E. Evans and D. A. O'Connor; Proc. Roy. Soc. A, 270, 168 (1962)
P. J. Black, G. Longworth and D. A. O'Connor; Proc. Roy. Soc. 83, 925 (1964)
- 3) A. M. Afanase'v and Yu. Kagan; Sov. Phys. JETP 21, 215 (1965)
- 4) P. J. Black and I. P. Duerdoth; Proc. Roy. Soc. 84, 169 (1964)
- 5) A. N. Arteme'v, I. P. Perstnev, V. V. Sklyarevskii, G. V. Sminov and E. P. Stepanov; Sov. Phys. JETP 37, 136 (1973)
- 6) V. A. Belyakov; Sov. Phys. Usp. 18, 267 (1975)
- 7) Yu. Kagan, A. M. Afanas'ev and V. G. Kohn; J. Phys. C 12, 615 (1979)
- 8) J. P. Hannon and G. T. Trammel; Phys. Rev. Lett. 43, 636 (1979)
- 9) U. van Bürck, G. V. Sminov, R. L. Mössbauer, F. Parak and N. A. Semioshkina; J. Phys. C 11, 2305 (1978)

- 10) U. van Bürck, G. V. Sminov, R. L. Mössbauer, H. J. Marus and N. A. Semioshkina; J. Phys. C **13**, 4511 (1980)
- 11) G. V. Sminov, N. A. Semioshkina, V. V. Sklyarevskii, S. Kadechkova and B. Shestak; Sov. Phys. JETP **44**, 1167 (1976) Sov. Phys. JETP **45**, 180 (1977)
- 12) Y. Nakai and E. Hirano; J. de Phys. C2, 55 (1979)
- 13) 平野恵津子 修士学位論文 (1977)
- 14) 平野 稔 修士学位論文 (1979)
- 15) H. Frauenfelder; "*The Mössbauer Effect*" Benjamin Inc, New York (1962)
- 16) D. C. Champeny; Rep. Prog. Phys. **42**, 1017 (1979)
- 17) W. Marshall and S. W. Lovesey; "*Theory of Thermal Neutron Scattering*" §14 Oxford Press (1971)
- 18) J. W. Drijver and F. van der Woude; Phys. Rev. B **16**, 198 (1976)
- 19) M. Kanashiro and N. Kunitomi; J. de Phys. Soc. Jpn **48**, 93 (1980) Solid. Stat. Comm. **19**, 1127 (1976)
- 20) J. W. Cable and E. O. Wollan; Phys. Rev. B **7**, 2005 (1972)
- 21) B. Balko and G. R. Hoy; Phys. Rev. B **10**, 4523 (1974)
- 22) G. V. Sminov, V. V. Sklyarevskii, A. N. Arteme'v and R. A. Voscyan; Phys. Lett. **32A**, 532 (1970)
- 23) V. V. Sklyarevskii, G. V. Sminov, A. N. Arteme'v, R. M. Mirzababaev and E. P. Stepanov; Sov. Phys. JETP **37**, 474 (1973)
- 24) E. A. Guggenheim; Proc. Roy. Soc. A, **148**, 304 (1935)
- 25) C. Domb on; Adv. Phys. **9**, 149 (1960) §4-3
- 26) A. Lutts and P. M. Gielen; Phys. Stat. Sol. **41**, K81 (1970)
- 27) G. P. Huffman and G. R. Dymmyre; AIP Conf. Proc. **5**, 544 (1971)
- 28) C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshow and P. E. Madsen; Phys. Rev. Lett. **6**, 450 (1961)
- 29) A. Z. Menshikov and E. E. Yureckikov; Sov. Phys. JETP **36**, 100 (1973)

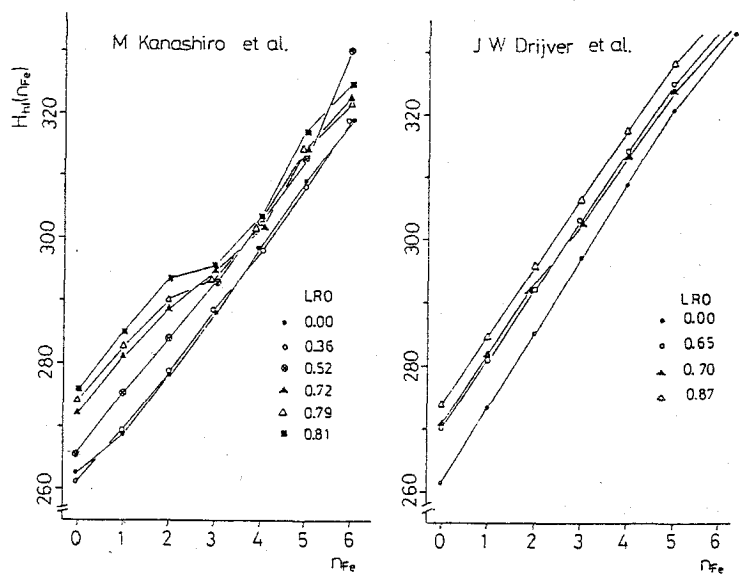


Fig. 1

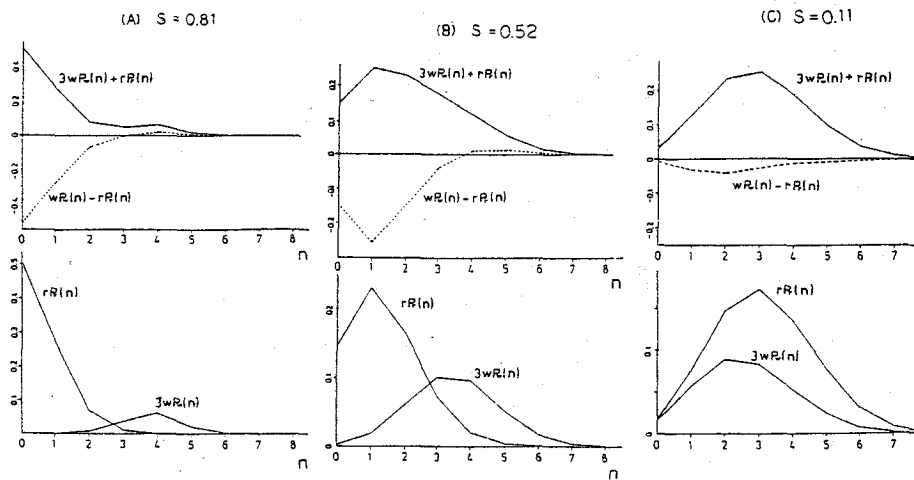


Fig. 2 2項分布

No.1 Xray

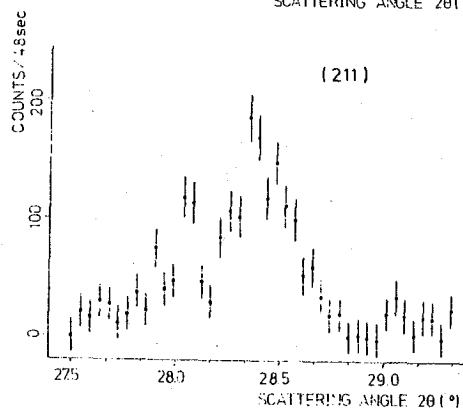
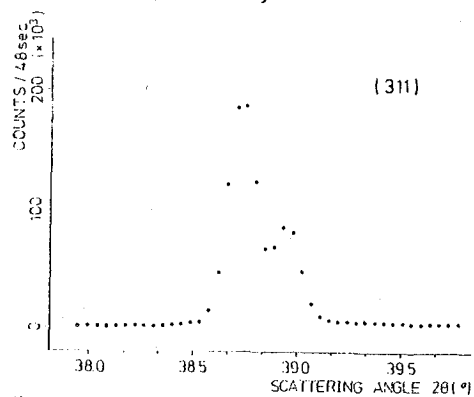


Fig. 3

No.1 Neutron

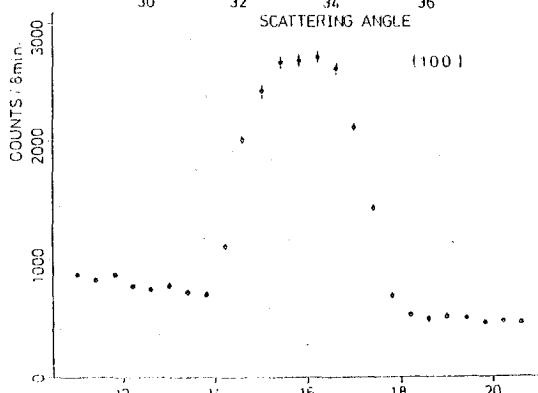
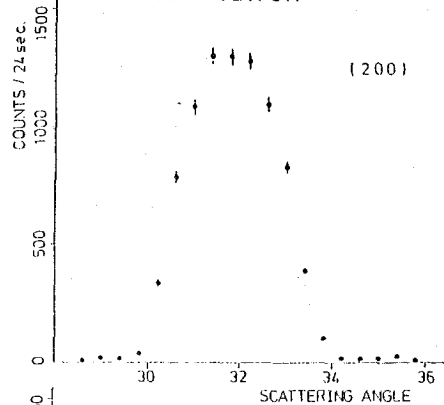


Fig. 5

Feおよび Ni_3Fe のメスbauer回折
No.2 Xray

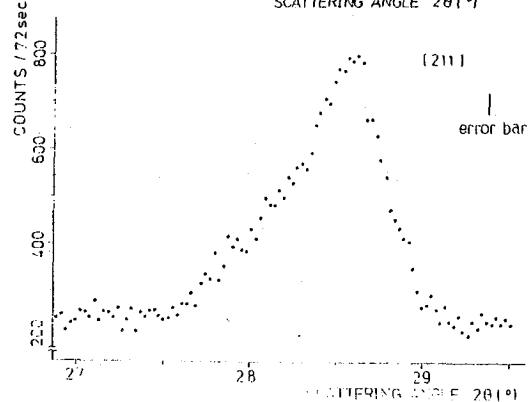
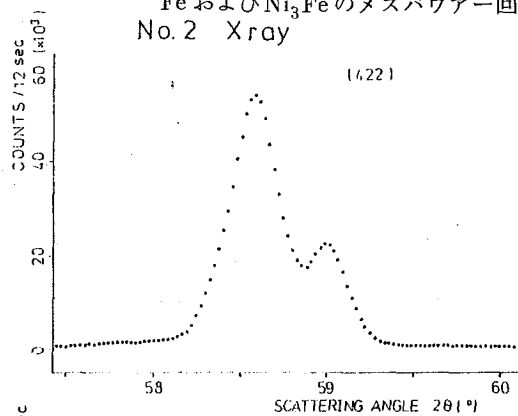


Fig. 4

(200)

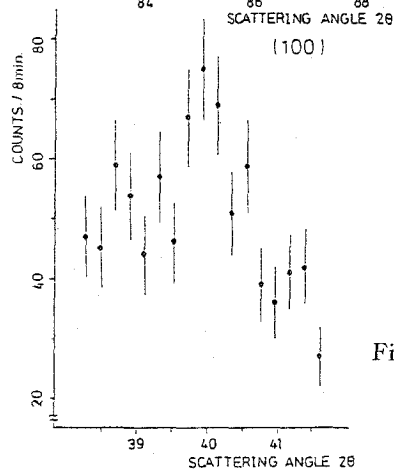
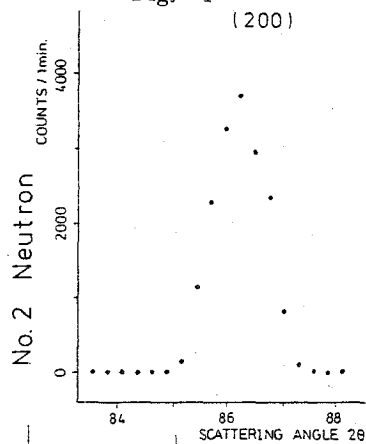
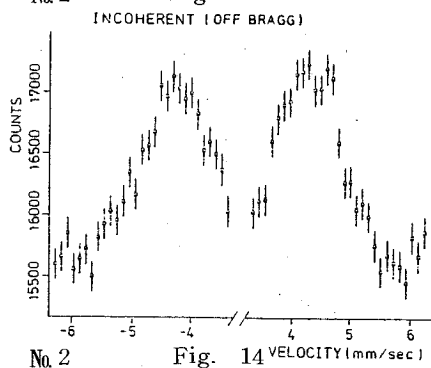
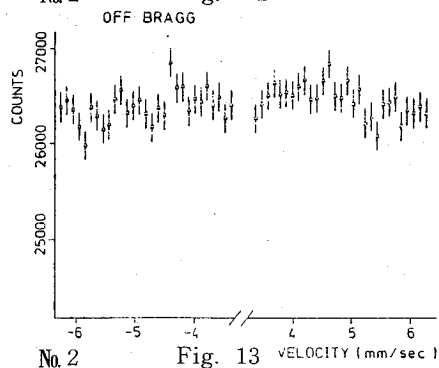
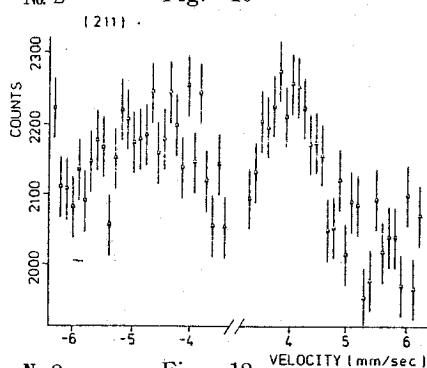
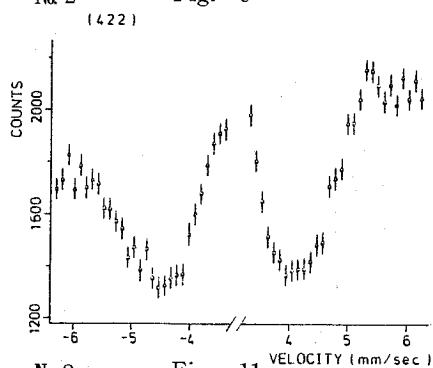
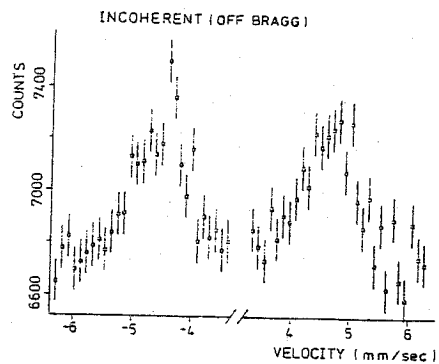
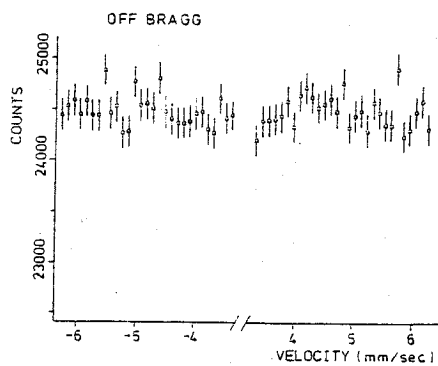
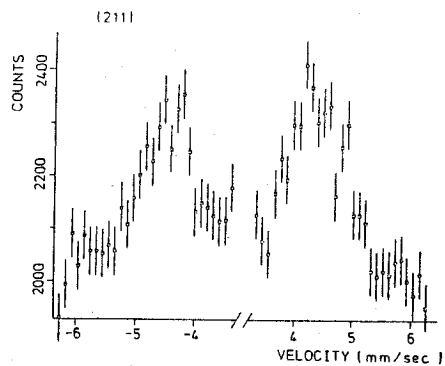
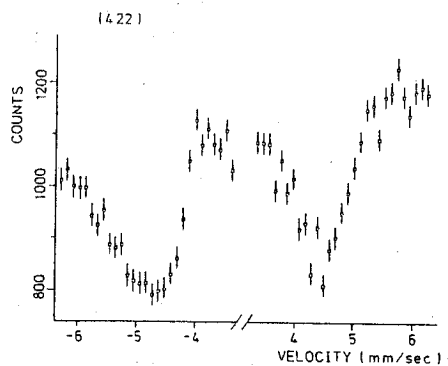
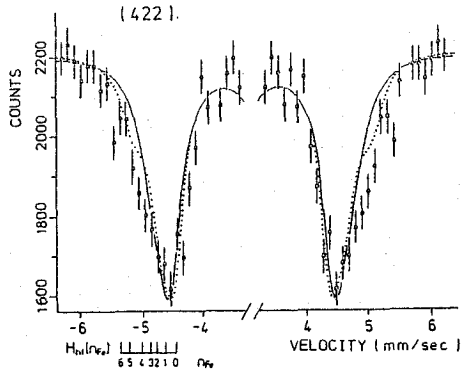
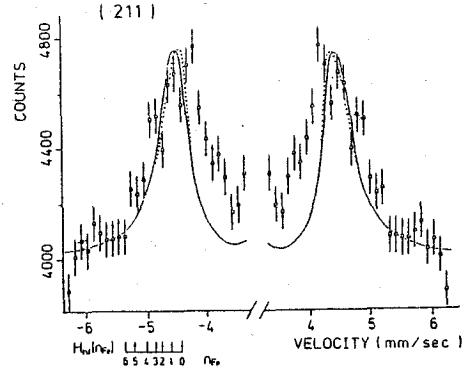


Fig. 6

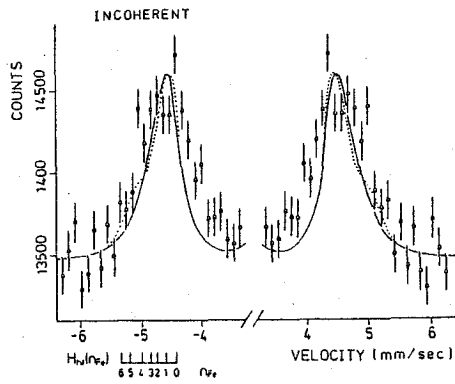




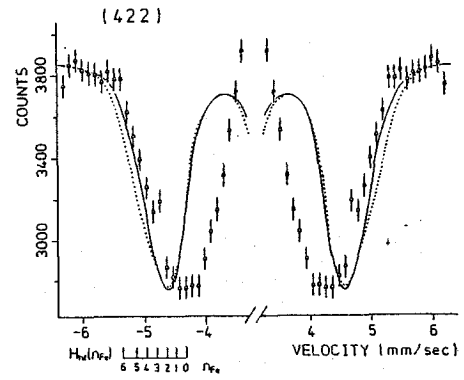
No. 1 Fig. 15



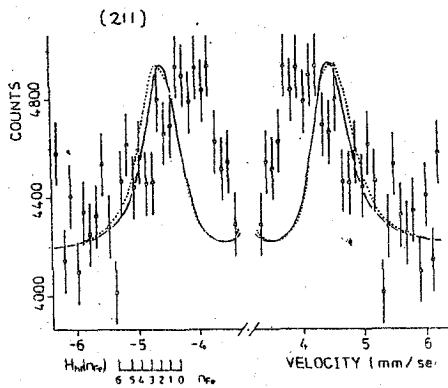
No. 1 Fig. 16



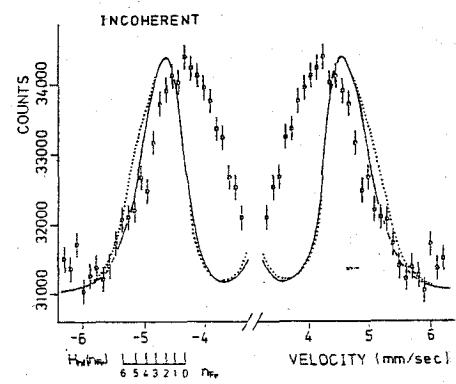
No. 1 Fig. 17



No. 2 Fig. 18



No. 2 Fig. 19



No. 2 Fig. 20

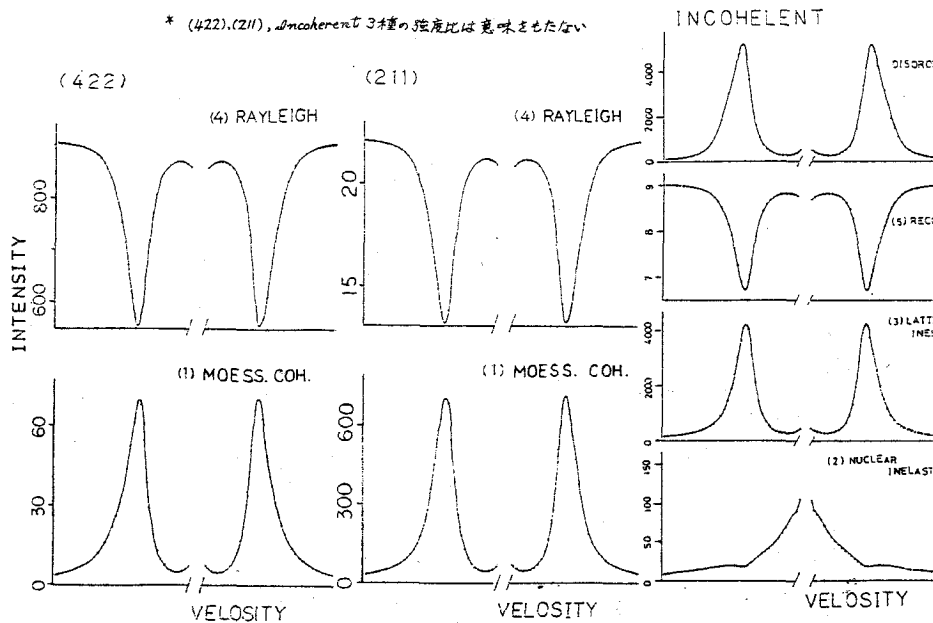


Fig. 21

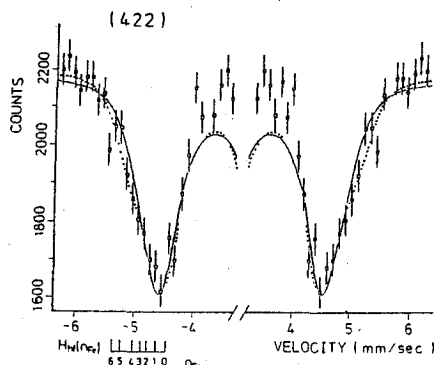


Fig. 22

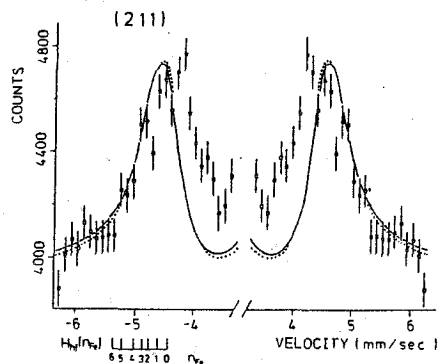


Fig. 23

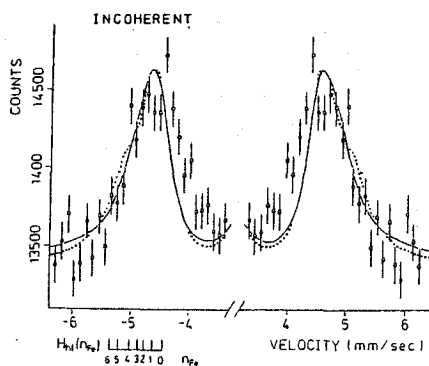


Fig. 24

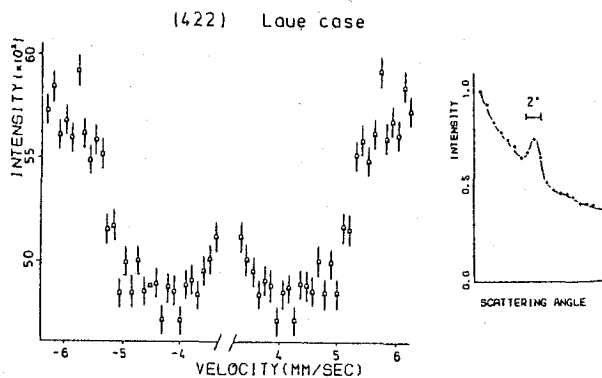
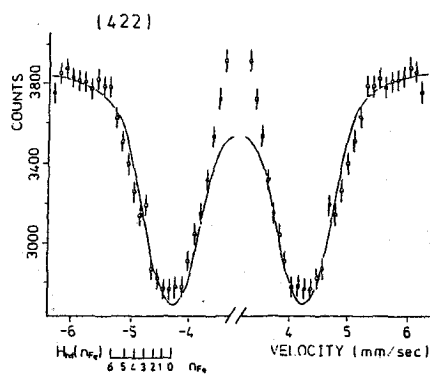
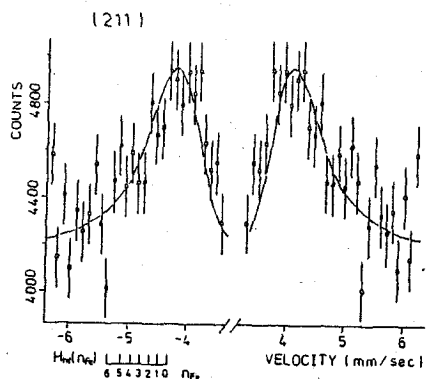


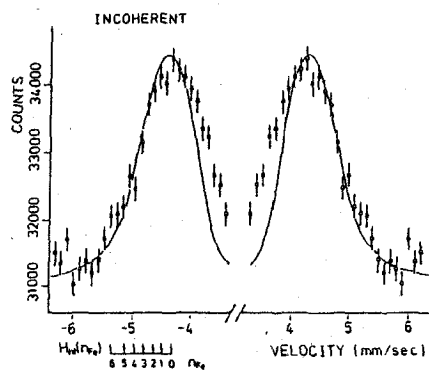
Fig. 25



No. 2 Fig. 26



No. 2 Fig. 27



No. 2 Fig. 28